This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Chem
2008
73

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE MANIPULATIONS CHIMIQUES.

TOUS DROITS RÉSERVÉS.

TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE

MANIPULATIONS CHIMIQUES

PAR

CAMILLE RENARD

INGÉNIEUR

CHEF DES TRAVAUX DE MANIPULATIONS CHIMIQUES ET DE DOCIMASIE

A L'UNIVERSITÉ DE LIÉGE

MEMBRE DU CONSEIL DE SALUBRITÉ PUBLIQUE DE LA PROVINCE DE LIÉGE, ETC.

PREMIÈRE ÉDITION

AVEC NOMBREUSES FIGURES

MONS

HECTOR MANCEAUX, IMPRIMEUR-LIBRAIRE-ÉDITEUR

BRUXELLES, HENRI MANCEAUX, LIBRAIRE

1873

Chem 2008.73

HARVARD COLLEGE
FEB 7 1921
LIBRARY

Degrand fund

AVANT-PROPOS.

Il est incontestable que, de nos jours, l'étude de la chimie ne peut se passer des manipulations.

Sans une pratique raisonnée des procédés dont la science dispose, les travaux du savant restent incomplets, et peuvent même frapper de stérilité les efforts les plus louables.

A quoi serviraient en effet, les intelligences initiées aux grandes vérités de la science, si elles ne savaient utiliser leurs connaissances à l'extension de ces vérités par leur propre pratique. — Savoir la chimie, en tant qu'il s'agisse de connaître les lois et les théories, ce n'est que la savoir à demi ; et le temps n'est plus au demi-savoir. — Appliquer au contraire son attention et son aptitude à rechercher par l'expérience et par la pratique la confirmation des faits énoncés, et l'avénement de faits nouveaux, tel doit être, en réalité, le but à atteindre pour marcher à d'incessantes découvertes et pour conserver à la science la dignité que son interprétation réclame.

Depuis près de dix ans que je suis en contact avec les élèves de nos écoles, j'observe de plus en plus, l'extrême et urgente importance qu'il y a pour eux, de s'initier aux bienfaits de la pratique expérimentale, non-seulement pour consolider leurs connaissances théoriques, mais surtout, pour acquérir ce tact précis, qui est la première condition du savoir de tout manipulateur sérieux.

Ce n'est pas que l'habileté manuelle suffise seule ; il faut encore que l'opérateur apporte dans ses travaux, une grande persévérance et une extrême conscience; c'est-à-dire qu'il ne marchande jamais à ses expériences, ni le temps ni les soins, et

qu'il apporte dans la constatation de ses résultats, une franchise inébranlable qui éloigne jusqu'au moindre soupçon d'irrégularité dans l'expérimentation.

Or ces qualités, qui font la base de toute organisation apte aux travaux de chimie analytique, ne se développent suffisamment que par l'âge et l'étude ; et l'on se plaît à regretter que, dans un empressement prématuré, beaucoup d'élèves n'attendent pas les bénéfices d'une initiation graduelle et progressive, et abordent trop tôt, les manipulations docimastiques.

Les mécomptes sont alors prompts à surgir.

Les uns, découragés par de fréquents insuccès, abandonnent pour jamais, une étude qui est restée pour eux un livre entièrement fermé.

D'autres, trop incomplètement préparés pour conduire à bien la pratique de la docimasie, la plus exacte des sciences, contractent des habitudes d'insouciance, de négligence même, qui compromettent les données de leurs travaux.

C'est pour essayer de parer à ces dangers doublement pénibles dans leurs conséquences, que j'ai résolu d'écrire ce livre.

S'il peut servir à garantir l'élève des écueils signalés, s'il peut réconforter la confiance ébranlée ou la volonté abattue des commençants, j'aurai trouvé la plus belle récompense de mes efforts.

CAMILLE RENARD.

INTRODUCTION.

Depuis que la chimie existe, les lois qui ont marqué les grandes vérités scientifiques, et produit la filiation des phénomènes, ont été le résultat des observations pratiques réalisées par les manipulations.

L'expérience a établi des faits. Ces faits ont été classés d'après leur nature et leur valeur, et la science a greffé sur ces classifications ses grands et immuables principes.

C'est par l'analyse, que la chimie a caractérisé les transformations successives de la matière, jusqu'à la découverte des éléments, ou corps simples qui la constituent.

C'est par la synthèse qu'elle a complété son champ d'action, en réalisant sur les données de l'analyse, une vérification absolue de leur valeur.

Ainsi l'analyse a disséqué les substances jusque dans leurs derniers matériaux, et la synthèse s'emparant de ces matériaux, les combinant entre eux suivant des lois pressenties, a reconstitué ces mêmes substances, avec leurs propriétés primitives, en confirmant l'exactitude des résultats conquis.

Pour l'analyse, comme pour la synthèse, les expériences que le chimiste a dû faire sont toutes du domaine des manipulations, et c'est leur scrupuleuse exécution qui a permis d'accomplir les immenses progrès de la science moderne.

En faut-il plus pour démontrer l'importance des manipulations chimiques et affirmer que sans elles, l'étude de la chimie est stérile ?

Le manipulateur sérieux doit apporter à son travail un ordre constant, et une propreté absolue.

Il doit s'organiser de manière à avoir à l'instant, sous la main, les appareils, instruments, ou objets qui lui sont nécessaires.

Il doit répudier toute complication inutile dans la construction de ses appareils et vérifier toujours chaque pièce avant l'emploi.

Il doit prévoir les chances d'accident et se préserver des vapeurs ou émanations nuisibles qui peuvent se manifester dans les expériences à exécuter.

Enfin il doit mettre à l'abri de toute altération, les ustensiles et instruments précieux dont il a à faire usage, et étiqueter parfaitement tous les vases ou bocaux qui renferment un produit chimique quelconque.

Il n'est pas de chimiste qui n'ait eu à regretter quelqu'oubli sous ces deux rapports.

—

Je divise mon traité théorique et pratique de manipulations chimiques en trois parties :

Dans la première je décris les appareils employés dans les laboratoires, leurs usages, leurs constructions et leurs applications.

Dans la seconde, je m'occupe des manipulations proprement dites, en suivant l'ordre rationnel de la chimie générale; j'indique les soins qu'il faut apporter aux préparations des corps, les expériences auxquelles ces corps peuvent donner lieu et enfin les méthodes à employer pour utiliser avantageusement les résidus des opérations.

Dans la troisième, j'expose, par des exemples pratiques, les procédés mathématiques qui règlent dans une préparation quelconque les quantités de matière et de réactifs à mettre en présence pour fournir un poids déterminé du produit demandé ; j'ajoute enfin le résumé de la méthode d'analyse qualitative par voie humide et par voie sèche au chalumeau, pour le complément duquel, je renvoie les élèves aux travaux spéciaux de Messieurs les professeurs Chandelon, de Koninck et Isidore Kupferschlaeger et aux nombreux ouvrages des Berzelius, Rose, Frésénius, Odling, etc.

TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE

MANIPULATIONS CHIMIQUES.

PREMIÈRE PARTIE.

DESCRIPTION, USAGE, CONSTRUCTION & APPLICATION DES APPAREILS.

---

1. — Les différentes manipulations que le chimiste doit faire, soit pour préparer un corps, soit pour faire réagir un corps sur un autre, soit pour en connaître et en séparer tous les constituants, peuvent se rapporter à huit opérations générales savoir :

1° La division mécanique.
2° La pesée et la détermination des volumes.
3° La fusion.
4° La solution.
5° La cristallisation.
6° La précipitation.
7° L'élimination.
8° La distillation.

2.—L'ordre suivi dans cette énumération n'est pas arbitraire[1]. Il est fondé sur la succession rationnelle des travaux qui sont à exécuter dans la majeure partie des cas.

Dans chaque opération je donnerai la description des appareils, leur mode d'emploi, leur construction et leur application.

1. Cet ordre était adopté par M. Kupfferschlaeger lorsqu'il donnait le cours de manipulations chimiques.

CHAPITRE PREMIER.

DIVISION MÉCANIQUE.

3. — On sait que la chimie a pour but la connaissance des corps, de leurs propriétés et des réactions qu'ils exercent les uns sur les autres.

4. — Ces réactions, que le chimiste provoque pour en étudier les diverses phases, et consigner leurs résultats, sont autant de phénomènes qui proviennent de l'action chimique qui s'est accomplie.

5. — Or, l'action chimique peut être plus ou moins lente ou plus ou moins énergique, selon certaines circonstances qui la retardent ou la favorisent.

6. — Ainsi deux corps mis en présence, pour une action chimique, pourront réagir avec d'autant plus d'énergie que la température sera plus élevée et que la force de cohésion de ces corps sera moindre.

7. — La *division mécanique* a précisément pour but de détruire ou de diminuer cette force de cohésion, en réduisant un corps solide en particules plus ou moins fines, de façon à favoriser l'action chimique, par la multiplication de ses points de contact avec le réactif, sans modifier la composition du corps.

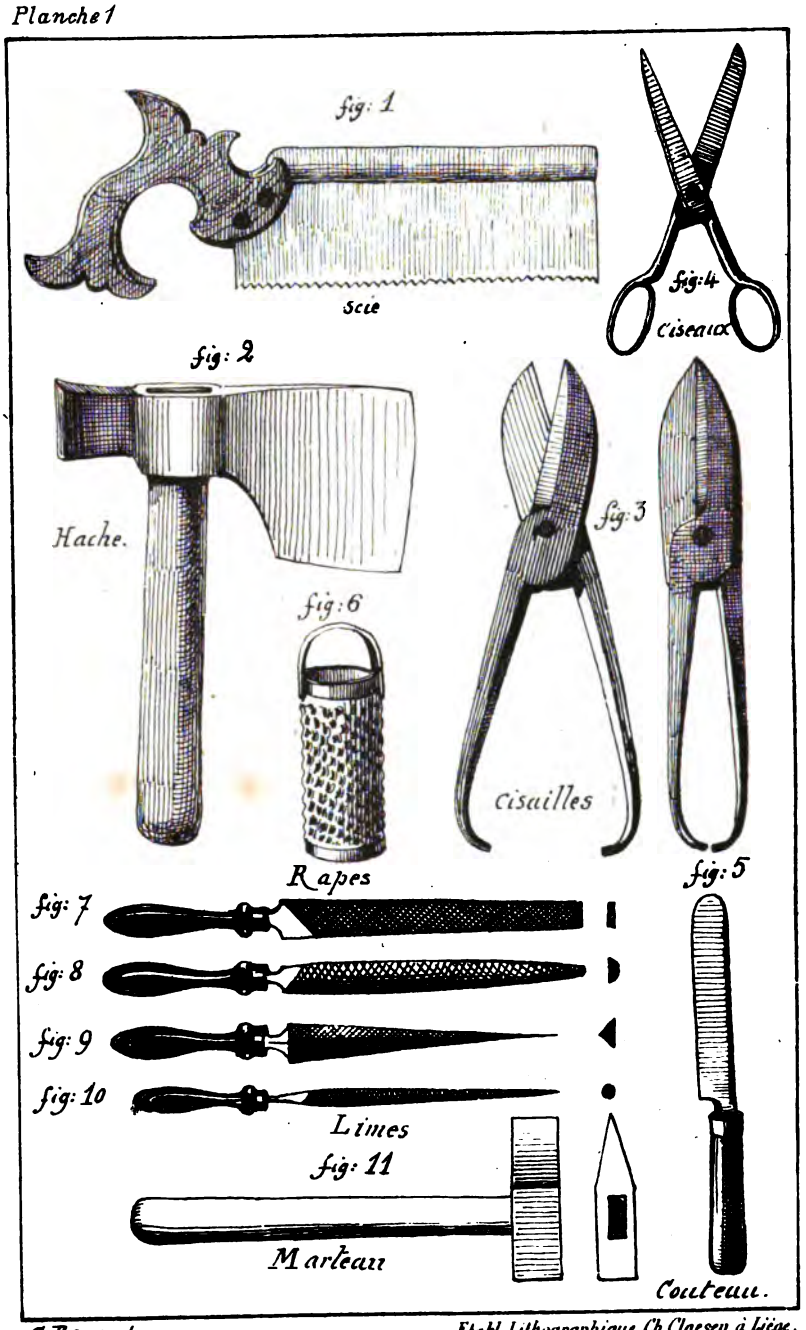
8.—Le degré de divisibilité à obtenir dépend du plus ou moins d'énergie du réactif, et il importe d'opérer la division mécanique de telle manière que l'action chimique conserve toujours une intensité qui ne compromette ni l'opération, ni le manipulateur.

9. — Si même l'expérience à exécuter peut faire appréhender une réaction trop vive, le manipulateur aura soin de ne pas trop diviser la matière, et de ne l'ajouter que par petites portions successives à l'agent réactif.

10. — Les instruments employés pour la division mécanique, varient avec la nature des substances auxquelles on l'applique, et avec l'état de division auquel on veut les amener.

11. — *Les instruments tranchants*, la scie, la hache, les cisailles et le couteau s'emploient pour des matières qui ne jouissent d'aucune *friabilité* ; telles sont les matières fibreuses, charnues,

Planche 1



C. Renard.

Etabl. Lithographique Ch. Claesen à Liège.

herbacées, les feuilles métalliques, etc. La division mécanique se fait alors par sections.

Ainsi la scie et la hache (fig. 1 et 2) s'emploieront pour diviser les bois durs, les os, la corne de cerf, etc.

Les cisailles (fig. 3) serviront à découper les feuilles métalliques, les racines et les matières herbacées. Les ciseaux (fig. 4) compléteront l'action des cisailles.

On aura recours au couteau (fig. 5) pour diviser les matières résineuses, gommeuses ou charnues.

12. — *Les rapes et les limes*, dont l'action d'arrachement est très énergique, sont mises à profit : les premières (fig. 6), pour diviser certaines matières végétales ou organiques, telles que les racines, les fruits charnus, les tubercules, etc.; les secondes (fig. 7, 8, 9 et 10), pour réduire en limailles divers métaux.

13. — Dans le premier cas, les tissus des matières végétales ou organiques, entièrement déchirés par l'action de la rape, laissent échapper les substances juteuses qui y étaient renfermées, et comme c'est sur elles que le chimiste veut ordinairement opérer, on les sépare de la pulpe qui les contenait par un lavage exécuté sur un tamis de crin.

14. — Dans le second cas, les métaux se laissent fortement entamer dès le début de la manipulation ; mais au bout d'un certain temps, pour les métaux les moins durs surtout, on observe que la lime *passe à faux* ; ce qui provient de ce que les raies de la lime, remplies du métal qui y adhère, perdent leur action corrosive.

Il faut alors nettoyer la lime, pour pouvoir continuer l'opération.

15. — La division mécanique peut encore se faire :

Par concassage,
Par pulvérisation,
Par porphyrisation.

CONCASSAGE.

16. — Le *concassage* s'exécute au moyen du marteau (fig. 11), qui permet de réduire un corps solide en fragments de grosseurs déterminées.

17. — Au concassage on ajoute souvent l'opération du *triage*

par laquelle on sépare grossièrement la gangue de la partie riche d'un minerai.

18. — D'ordinaire la matière à briser se pose sur la tablette d'une enclume et quand elle est peu volumineuse, on l'enveloppe avec du papier, pour éviter la projection au loin des fragments obtenus.

PULVÉRISATION.

19. — La *pulvérisation*, c'est-à-dire la réduction en poudre, est le moyen le plus employé pour effectuer la division mécanique. Il va sans dire qu'on n'y a recours que pour des matières jouissant d'une certaine friabilité.

20. — La pulvérisation s'exécute au moyen de pilons qu'on manœuvre dans des mortiers, de natures et de formes diverses, mais appropriées aux substances qu'il s'agit de pulvériser.

Relativement à la forme, on divise les mortiers en :

21. — Mortiers à *piler*, hauts et étroits, où la division mécanique s'obtient par contusion.

22. — Mortiers à *broyer*, moyennement hauts et plus larges (sorte de calotte demi-sphérique), où la division mécanique s'obtient par un frottement énergique du pilon contre la paroi du mortier.

23. — Mortiers à *triturer*, larges et applatis, où la division mécanique s'obtient par un frottement analogue, mais plus doux et conduit circulairement.

24. — Relativement à leur nature, on se sert : de mortiers de fonte ou de fer tourné (fig. 12), lorsqu'il s'agit de pulvériser grossièrement les minéraux durs, par l'action de la contusion.

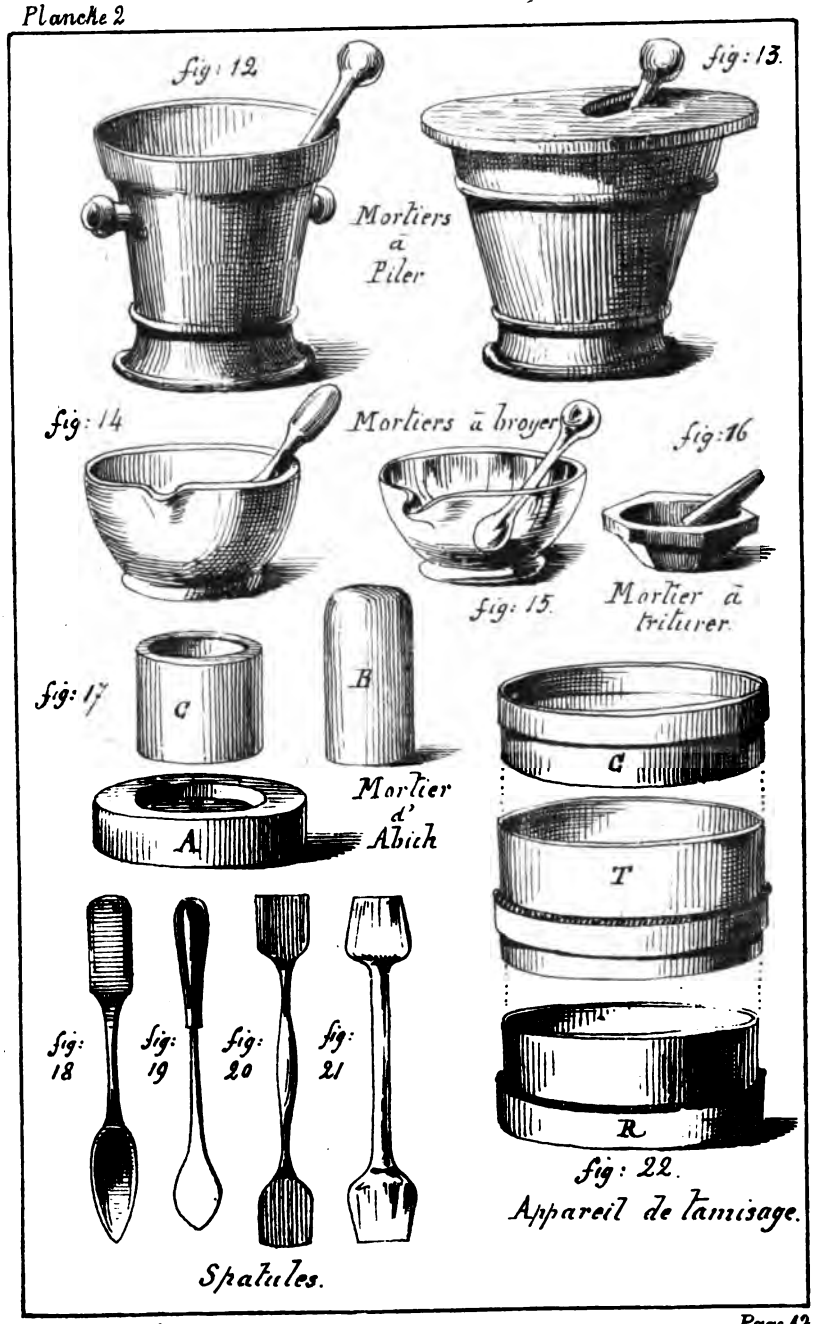
Ils sont ordinairement pourvus de convercles en bois ou en étoffe (fig. 13), pour éviter les projections de matières au dehors de l'appareil.

25. — De mortiers de porcelaine et de verre (fig. 14 et 15), quand on a à broyer ou à triturer des corps d'une dureté peu considérable.

26. — De mortiers d'agathe ou de silex (fig. 16), quand on veut parachever la pulvérisation de minéraux très-durs, ce qui se pratique toujours dans les analyses minérales.

27. — Il importe que le manipulateur choisisse un mortier qui

Planche 2



C. Renard.

ne se laisse attaquer ni chimiquement ni mécaniquement par la substance qu'il doit pulvériser.

Ainsi un mortier en métal ne pourra servir à pulvériser un sel attaquable chimiquement par ce métal ; de même un mortier en verre ou en porcelaine ne pourra servir à pulvériser une substance siliceuse ou à texture cristalline naturelle qui rayerait le verre ou la porcelaine.

28. — Le manipulateur doit aussi répudier tout mortier de fonte, d'agathe, de silex, ou de porcelaine qui porterait à l'intérieur, des gerçures ou des fentes ; car celles-ci se tapisseraient de résidus broyés qui les rendraient impropres à tout usage ultérieur.

29.—Pour obtenir une pulvérisation complète et rapide, il faut n'opérer que sur de petites quantités de matière à la fois, et n'avoir au fond du mortier qu'une couche mince, dont le broyage sera promptement et complètement exécuté par le pilon.

Un volume trop considérable de matière empêche l'action du pilon sur les couches inférieures de la substance, et laisse les grains supérieurs pénétrer intacts, dans ces couches, dont l'épaisseur forme coussin et atténue l'action d'écrasement ou de contusion qu'on veut produire.

30. — Il est des substances dont l'excessive dureté réclame l'emploi d'un mortier spécial (fig. 17). Ce mortier, dit mortier d'Abich (du nom de son inventeur), se compose d'une plaque en acier (A) portant au centre une excavation circulaire (*a*) dans laquelle s'emboîte à frottement un cylindre (C) également en acier.

Un pilon (B) de même métal s'introduit avec fort peu de jeu dans ce cylindre, et vient poser sur la matière à broyer qu'on a placée dans la cavité de la plaque de fond.

L'appareil ainsi préparé est posé sur un support solide, et avec un marteau on frappe bien verticalement sur le pilon jusqu'à ce que la substance soit pulvérisée aussi finement qu'on le désire.

31.—Il peut arriver parfois que la substance à broyer soit aussi dure que le fer ou la fonte du mortier qu'on emploie pour faire l'opération, et que par le frottement énergique imprimé au pilon, on enlève de l'appareil quelques particules métalliques qui souillent la pureté du produit broyé.

On doit alors, au moyen de barreaux aimantés, extraire de la poudre obtenue la limaille de fer malencontreusement produite.

32.—Lorsqu'il s'agit d'obtenir un poids déterminé d'une poudre donnée, il faut avoir soin de ne peser la matière qu'après la pulvérisation et non avant, pour n'avoir pas à tenir compte du déchet produit par l'adhérence de la poudre au pilon et au mortier.

Quelque précaution qu'on prenne en effet, cette adhérence est souvent très-grande, car on ne peut parfois nettoyer les mortiers qu'en les frottant avec de l'eau et de la pierre ponce.

33. — On détache la poudre des parois du mortier et du pilon, on la transvase ou on la mélange à une autre poudre au moyen d'une *spatule* (fig. 18, 20 et 21), sorte de petite cuiller plate en corne, en os, en platine, en fer, en verre ou en bois.

Les spatules en platine (fig. 19) sont de beaucoup les meilleures, mais leur prix élevé les fait remplacer par les spatules en corne ou en fer (fig. 18 et 20).

34. — On donne quelquefois à la spatule, un double usage, en conservant la forme d'une cuiller à l'une des extrémités, et la forme d'une paletté plate à l'autre (fig. 18).

La première sert à transvaser, la seconde à mélanger les poudres obtenues.

35. — La pulvérisation au mortier ne permet jamais d'obtenir une poudre dont les grains soient absolument de grosseur uniforme.

Cependant pour certaines réactions chimiques, il est indispensable d'arriver à une extrême régularité de volume.

TAMISAGE.

36. — C'est par le *tamisage* que le chimiste complète la pulvérisation.

37. — Le tamisage consiste à faire passer un corps pulvérisé, au travers d'un tissu plus ou moins serré selon le degré de ténuité qu'on veut donner à la poudre ; il permet donc de séparer les grains dont la grosseur est plus forte que l'ouverture des mailles du tamis, pour recommencer sur eux la pulvérisation jusqu'à ce qu'aient passé les dernières portions, qui sont en général les plus dures, puisqu'elles ont résisté plus longtemps à l'action du broyage.

38.—C'est même en raison de cet accroissement de dureté, qui dénote une composition chimique variable dans la succession des poudres obtenues, qu'il faut après un tamisage complet, mélanger parfaitement ces dernières pour donner à la masse, une composition bien uniforme.

39. — Les tamis sont faits en crin, en soie, ou en toile métallique.

40.—L'appareil se compose d'ordinaire de trois pièces (fig. 22).

Une pièce supérieure C qui s'adapte à frottement sur la pièce du milieu, et qui n'est qu'un couvercle en peau destiné à préserver l'opérateur et les objets qui l'avoisinent, de la poussière produite pendant le tamisage ;

Une pièce médiale T qui est le tamis proprement dit au travers duquel passe la poudre ;

Une pièce inférieure R, fermée par une peau tendue, comme la pièce supérieure, et dans laquelle s'accumule la poudre tamisée. Cette pièce se nomme *tambour*.

41. — La manœuvre de l'appareil est simple. Quand on a posé la poudre sur le tamis, on balance ce dernier de gauche à droite et de droite à gauche, sans choc brusque pour ne pas forcer le passage de la poudre.

42. — La matière restée sur le tissu est broyée à nouveau, puis retamisée et ainsi de suite jusqu'à ce que tout ait passé.

43.—La poudre ainsi obtenue, est enfin intimement mélangée, comme je l'ai dit plus haut, soit dans un mortier, soit sur une feuille de papier glacé, au moyen de la spatule.

44. — Quelquefois le tamis sert seul pour pulvériser certaines substances dont la cohésion est faible; telles sont, par exemple, les craies de France, le plomb d'Espagne, le carbonate magnésique, la céruse, et généralement toute matière qui a été façonnée après une réduction en poudre très-fine.

Le simple frottement de ces matières sur les mailles d'un tamis de crin suffit pour les diviser.

PORPHYRISATION.

45. — La porphyrisation, qui est le dernier mot de la pulvérisation, est réservée pour diviser les substances qui sont difficilement attaquables par les réactifs avec lesquels on doit les mettre en contact.

46. — Elle se fait, tantôt dans un petit mortier de porphyre ((fig. 16) ou d'agathe dont le fond a la forme d'une calotte hémisphérique, tantôt sur une tablette (fig. 17) également de porphyre ou d'agathe, sur laquelle on promène une molette de même matière.

47. — Souvent la porphyrisation se fait par *voie humide*, c'est-à-dire avec addition d'un liquide choisi de façon à ne pas troubler la composition de la substance à porphyriser.

48. —Pendant la manipulation, on ramasse de temps en temps, la matière, au moyen d'un couteau à palette (fig. 18) en corne ou en acier, pour la rendre à l'action de la molette.

49. — L'opération est terminée quand on ne sent plus grincer entre les ongles un peu de poudre qu'on y a placé.

50.— Cependant si l'opérateur cherche à pousser la porphyrisation plus loin encore, il délaie la poudre porphyrisée dans un volume assez considérable du liquide intermédiaire qu'il a choisi, et il l'introduit dans un vase haut et étroit (fig. 19), où il la laisse reposer quelques instants.

Il décante alors le liquide trouble dans un autre vase et reprend la partie déposée pour la soumettre à une nouvelle porphyrisation suivie d'une lévigation exécutée comme plus haut.

La poudre qui était en suspension dans ces diverses portions de liquide, se dépose au bout de 24 à 36 heures.

On décante alors la liqueur clarifiée, et on dessèche le résidu qui a ainsi le plus haut degré de ténuité qu'il puisse atteindre.

51.—Il est surperflu d'ajouter que la porphyrisation et la lévigation doivent être appliquées à toutes les portions de la substance, et qu'il n'en faut négliger aucune pour arriver à reconstituer parfaitement la composition primitive de la substance donnée.

PULVÉRISATION PAR INTERMÈDE.

52. — Malgré les procédés que nous venons d'indiquer, cer-

taines substances ne se laissent bien diviser mécaniquement qu'à l'aide d'agents intermédiaires dont nous allons parler. Ces agents sont :

53.—1° *la chaleur*.—On emploie la chaleur comme intermède quand il s'agit de pulvériser des matières siliceuses très-dures, dont la composition n'est pas altérée par le feu.

A cet effet on les chauffe au rouge, puis on les plonge incandescentes, dans l'eau froide. Ce refroidissement brusque produit une contraction et une dilatation irrégulières qui font fendiller la substance en tous sens, et qui lui procure une extrême fragilité dont l'opérateur tire le plus grand avantage.

Ce procédé s'appelle encore pulvérisation par *étonnement*.

54.—La chaleur est encore mise à profit pour diviser certains métaux tels que le zinc, l'étain et le plomb. On fond ces métaux dans un creuset; puis avec une cuiller à bec on les verse goutte à goutte dans de l'eau froide ou dans de la craie pulvérisée qui les refroidit brusquement sous forme de grenailles ou de *larmes* métalliques qu'on recueille et qu'on nettoie parfaitement.

55.— 2° *L'eau froide*.— L'eau froide s'emploie souvent pour la division mécanique du mercure. On remplit d'eau aux deux tiers un bocal suffisant pour contenir le double du mercure à diviser puis après l'avoir hermétiquement bouché, on l'agite fortement, jusqu'à ce que les particules métalliques produites par l'agitation, restent séparées les unes des autres par l'interposition de l'eau.

56.—3° *L'eau chaude*.—On peut dans des conditions analogues utiliser l'eau chaude pour la division du phosphore. A 40 degrés l'eau liquéfie complètement le phosphore, et par une agitation continuée jusqu'à refroidissement, elle ménage une séparation des particules suffisante pour obtenir une division convenable.

57.—4° *L'eau en vapeur*.—Elle est adoptée pour la division du chlorure de mercure, qu'elle réduit à un état de ténuité dix fois plus grand que celui qu'on obtient par les procédés ordinaires.

58.— *Le chlorure de sodium*.—Les feuilles minces d'or ou d'argent ne se réduisent en fragments tenus, qu'à la condition de les pulvériser avec du sel marin, ou chlorure de sodium bien desséché.

Pendant le broyage qu'exécute le pilon, la rugosité des mor-

ceaux de chlorure de sodium produit une action d'arrachement qui favorise extrêmement la division des feuilles métalliques.

59. — Après une trituration suffisante, il reste à traiter le mélange par de l'eau chaude, pour dissoudre complètement le chlorure qui a servi d'intermédiaire ; puis on le sépare de la poudre obtenue, par une filtration et un lavage soignés.

60.— 5° *Le sucre blanc, le verre pilé etc...* Quand on doit diviser des substances qui se ramollissent sous l'action du pilon, ce qui arrive souvent quand on opère sur des tissus cellulaires renfermant des sucs organiques qui suintent et s'attachent aux parois du mortier, on a recours à des intermédiaires tels que le sucre, qui absorbent la matière juteuse et s'interposent entre les molécules de façon à empêcher toute adhérence.

—

CHAPITRE II.

LA PESÉE ET LA DÉTERMINATION DES VOLUMES.

61.— La pesée et la détermination des volumes ont pour but :

1° De déterminer les quantités des corps à faire réagir;

2° D'indiquer avec précision les proportions des éléments qui entrent dans un composé.

62.— La pesée s'applique à la recherche précise du poids des corps.

63. — La détermination des volumes s'applique surtout à la mesure des gaz et des liquides.

64.— Nous devons dire, dès l'abord, que les résultats obtenus par la mesure sont bien loin d'être aussi exacts que ceux fournis par la pesée ; et de ce fait nous déduirons cette conséquence rationnelle : qu'il faut chercher autant que possible à peser tous les corps.

65. — La pesée est l'une des opérations que le manipulateur exécute le plus souvent dans un laboratoire.

Elle est en même temps l'une des plus délicates de la pratique expérimentale.

66.— Le chimiste exécute la pesée au moyen de la balance, et bien que la théorie de cet appareil soit du domaine de la physique, nous devons la rappeler ici, pour fixer exactement les conditions de son emploi.

BALANCE.

67. — La balance est une application directe du *levier*.

Or le levier est une barre rigide mobile autour d'un point fixe, à laquelle sont appliquées deux forces l'une mouvante et l'autre résistante.

Ainsi LV (fig. 20) est la barre rigide qui peut se mouvoir autour de l'axe A quand il est soumis à la force mouvante M à laquelle s'oppose la force résistante R.

68.— On appelle *bras de levier* les distances respectives de la force mouvante VM et de la force résistante LR à l'axe de rotation A. LA et AV sont les bras de levier.

69.—Dans la balance habituellement en usage dans un laboratoire (fig. 21), les bras de levier sont égaux, c'est-à-dire que le centre de rotation divise le levier FL en deux portions parfaitement égales FR et RL. Dans ces conditions ce levier se nomme *fléau*.

70.—A ses deux extrémités sont suspendus deux plateaux P et P' qui forment avec les matières qu'on y dépose la puissance et la résistance dont nous avons parlé.

71.—Quand ces deux forces sont égales il y a équilibre, c'est-à-dire que le fléau doit rester horizontal puisqu'il est soumis à deux forces égales et parallèles, et que les moments de la puissance et de la résistance par rapport au point d'appui R sont égaux.

On a donc la proportion algébrique

$$P \times FR = P' \times RL.$$

72.— Mais pour que cette vérité théorique soit pratiquement résolue, il faut que la balance soit parfaitement réglée et nous allons examiner comment le manipulateur peut mettre à profit pour cela, les combinaisons mécaniques imaginées par le constructeur.

73. — 1° Les deux bras du fléau doivent être rigoureusement égaux en dimensions et en poids.

Ainsi FR doit être égal à RL. En effet dans l'hypothèse où cette égalité n'existerait pas, il faudrait alors que P et P' fussent de valeurs différentes pour maintenir vraie l'équation algébrique de tantôt, ce qui ne peut être admis non plus, puisque l'équilibre doit s'obtenir pour des poids égaux.

74. — L'opérateur vérifie l'égalité des bras du fléau, en l'équilibrant avec des poids posés dans les deux plateaux jusqu'à ce qu'il soit amené dans une position bien horizontale.

75. — Il transpose ensuite les poids d'un plateau dans l'autre; si les bras sont égaux, le fléau restera horizontal et les poids seront de même valeur.

S'ils ne le sont pas, le fléau inclinera du côté du bras le plus long.

76.— Il faut remédier alors à l'erreur existante et rétablir l'égalité absolue, en opérant de la façon suivante.

77.—En général cette erreur tient aux poids et non aux dimensions des bras du fléau. Aussi, à l'extrémité de chacun d'eux, (fig. 22) le constructeur a-t-il ajusté un pas de vis horizontal H, sur lequel peut se mouvoir un petit bouton métallique B qu'on rapproche ou qu'on éloigne du centre de rotation, ce qui équivaut à enlever ou à ajouter à la puissance et à la résistance, abstraction faite des poids des plateaux, le poids minime qu'il faut pour équilibrer exactement les deux bras du système.

78. — 2° Le centre de gravité du fléau posé horizontalement, doit se trouver sur la verticale qui passe par l'axe de rotation.

79. — Ce principe se rapporte à l'action de la pesanteur qui s'exerce sur un corps, et qui se réduit à une force verticale dirigée de haut en bas et appliquée au centre de gravité. L'équilibre s'établit quand cette force est détruite par la résistance d'un point fixe par lequel elle passe.

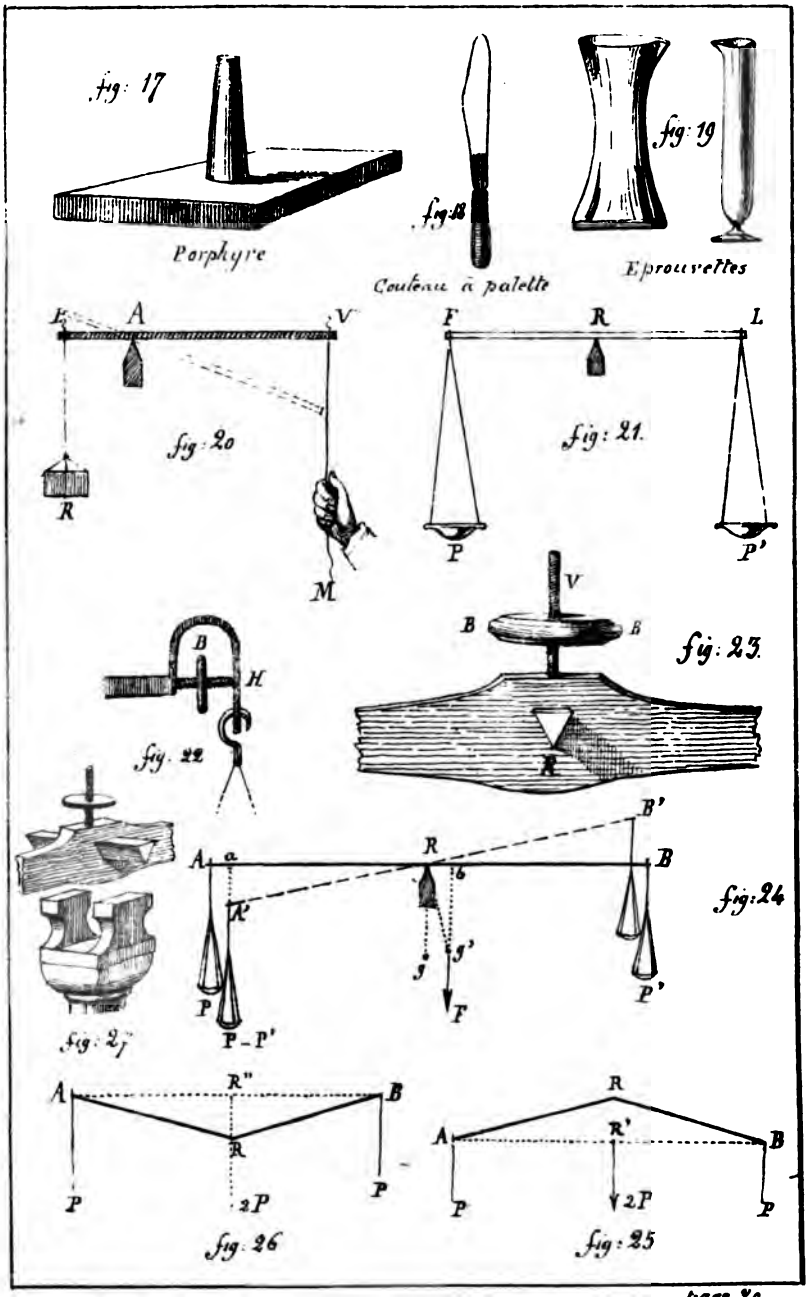
80. — Il faut donc que le centre de gravité soit sur cette verticale.

81. — Mais il peut s'y placer en trois points différents.

82. —a) *Etre au-dessus de l'axe de rotation.* — Dans ce cas la balance est dite *folle* parce qu'elle est dans un équilibre instable; c'est-à-dire que par un déplacement, quelque léger qu'il soit, le centre de gravité du fléau se trouve abaissé de son niveau primitif, et la pesanteur ne tendant qu'à l'abaisser davantage encore, le fléau bascule sans oscillation d'un côté ou de l'autre.

83. — *b*) *Se confondre avec l'axe de rotation.* — L'équilibre est alors indifférent, c'est-à-dire que le centre de gravité n'étant ni relevé ni abaissé par rapport à sa position primitive, l'équilibre se trouve dans toutes les positions du fléau.

Planche 3



C.R

page 20.

84. — c) *Etre plus bas que l'axe de rotation* et alors l'équilibre est stable parce que le centre de gravité, qui, au repos du fléau, occupe le niveau le plus bas, tend à ramener, pendant l'oscillation, le fléau dans sa position horizontale.

Il agit en quelque sorte comme le balancier d'une horloge auquel le fléau serait fixé.

85.—De même que le constructeur a permis de corriger les inégalités de poids des bras du fléau, de même il a imaginé un appareil très-simple pour régler avec précision la position du centre de gravité.

86. — Sur le fléau (fig. 23) et perpendiculairement à l'axe de rotation R, il a disposé une vis verticale V, sur laquelle se meut un bouton métallique qui s'élève ou s'abaisse à volonté. Quand on remonte le bouton, on élève le centre de gravité de tout le système ; quand on l'abaisse au contraire, on le redescend avec lui. C'est au manipulateur à régler, par des tâtonnements répétés, la vraie position du bouton métallique pour obtenir la plus grande sensibilité des oscillations du fléau.

87. — Supposons maintenant que la balance soit en marche (fig. 24) et que nous appliquions sur les plateaux les poids P et P', dont P est supposé plus grand que P' et par conséquent entraînant le fléau dans la position A'B'.

88. — La force qui sollicite alors le bras du fléau A'R est évidemment la différence des deux poids P—P', et cette force est contrebalancée par le déplacement du centre de gravité du fléau, qui vient en g' réagir en sens contraire sous la puissance du poids F du fléau agissant sur un bras de levier Rb.

89.—Si nous supposons la balance en équilibre dans cette position, les moments de ces deux forces seront égaux et l'on aura:

$$(P - P')\, aR = F \times Rb.$$

90.—Si nous admettons que les poids (P—P') et F soient constants, et si nous fesons varier aR et Rb nous verrons, que plus aR sera grand, plus le bras du fléau sera long, et plus le couple (P — P') aR aura d'action puisque cette quantité grandit par l'augmentation du bras de levier. D'où cette conclusion que *plus le bras du fléau est long, plus la balance devient sensible.*

91.—De même, la force de résistance qui s'oppose à l'inclinaison étant le poids F appliqué au bras de levier Rb, et Rb étant la

projection sur AB de la ligne R*g'* qui mesure la distance du centre de gravité à l'axe de rotation, plus les quantités F et R*b* seront petites, plus cette force de résistance sera moindre, et plus elle donnera de sensibilité.

92. — De là nous tirons ces deux conclusions, que confirme l'expérience, *que la balance est d'autant plus sensible que le poids* F *du fléau est moindre et que son centre de gravité* g *est plus rapproché de l'axe de rotation* R.

93.— Il est encore quelques principes qui complètent les conditions de sensibilité d'une balance.

94.— Ainsi il faut que les deux points de suspension des plateaux A, B, soient sur la même droite que le centre de rotation R.

En effet, supposons P=P', c'est-à-dire les deux poids égaux; la résultante de ces deux forces sera 2P, et elle passera par le point R, où elle se trouve détruite par la résistance de l'axe de rotation.

95. — La sensibilité de la balance est donc indépendante de la valeur des poids P et P', abstraction faite des frottements dont l'action augmente toujours avec la charge.

96.—Mais si les points de suspension A et B ne sont pas en ligne droite avec le point R, (fig. 25) la droite AB qui les joint, peut passer au dessous de l'axe de rotation. La résultante 2P agit alors au milieu R' de AB, et son action s'ajoute à celle du poids du fléau pour combattre l'oscillation. La balance devient alors *paresseuse.*

97.— Si les points A et B (fig. 26) sont au-dessus du centre de rotation, la résultante 2P agit alors en R'' et remonte le centre de gravité du fléau jusqu'à risquer de rendre la balance folle.

98.—Nous ajouterons qu'il faut toujours que le fléau d'une balance reste parfaitement rigide sous les charges qu'on lui impose car s'il fléchissait, le centre de gravité s'abaisserait et les points de suspension du plateau ne seraient plus, avec l'axe de rotation, sur la même droite, ce qui détruirait l'ordonnance et la précision de l'appareil.

99.— De même, il faut chercher à réduire le plus possible les frottements qui se produisent à l'axe de rotation et aux points de suspension des plateaux.

100.— C'est pour arriver à ce but que le constructeur emploie

Planche. 4.

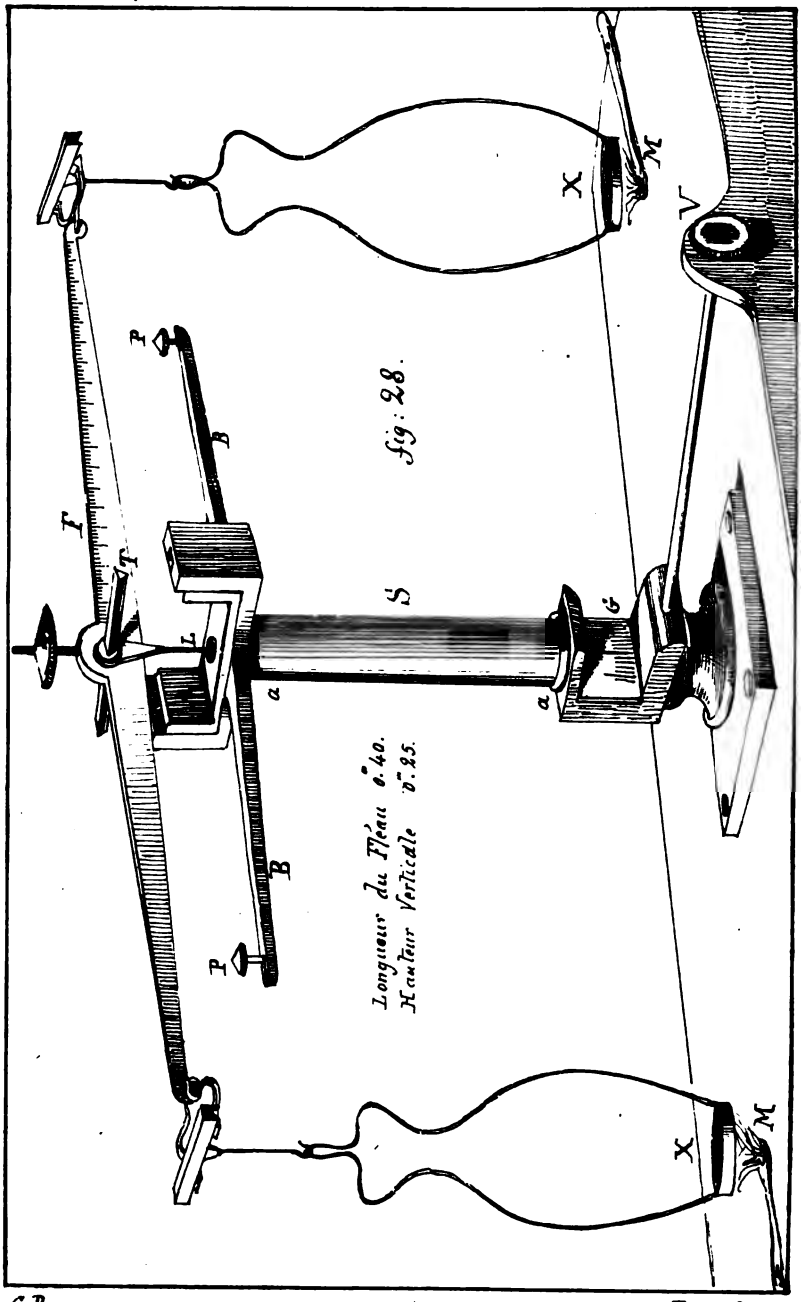


fig: 28.
Longueur du Fléau 0m.40.
Hauteur Verticale 0m.25.
F
T
L
S
a
a
G
B
B
P
P
X
X
M
M
V

C.R

des prismes d'acier nommés *couteaux* (fig. 27), dont le tranchant repose sur des chapes soit en agate soit en acier également.

101.—Ces préliminaires posés pour établir les lois mécaniques qui président à la bonne organisation d'une balance, voyons comment se dispose l'appareil propre aux opérations du laboratoire.

102.—Lorsqu'il s'agit d'opérer des pesées qui ne réclament pas une extrême précision, le manipulateur fait usage d'une balance ordinaire pouvant supporter plusieurs kilos et trébuchant au centigramme.

103.—Dans la généralité des opérations de chimie expérimentale, il recourt aux balances qui supportent 300 grammes et qui trébuchent au milligramme.

104.—Mais s'il s'agit d'expériences de chimie analytique, il faut alors qu'il opère avec la balance dite de précision, capable de supporter un maximum de 100 grammes, et de trébucher au demi-milligramme et même à moins.

105. — On précise toujours le maximum des poids que peut supporter une balance, pour éviter les erreurs que produirait la flexion du fléau.

106.— La balance de précision (fig. 28) se compose d'une *tige aa* ou montant pourvu d'une double chape en agate AA qui est le siége de l'axe de rotation. Cette tige se meut au moyen d'une vis extérieure V, dans l'intérieur du support S qui sert de *fourchette* et dont les bras B portent deux vis de repos P.

107. — Cette fourchette peut, à la volonté de l'opérateur, par l'abaissement de la tige *aa* qui entraîne la chape AA, condamner le fléau à un repos favorable en ce qu'il ménage les tranchants aciérés des prismes.

108. — Le fléau F est une barre d'acier portant en son milieu le couteau prismatique T, dont le tranchant constitue par son contact avec la chape d'agate, *l'axe de rotation* ou la *ligne d'oscillation*. Il est muni au milieu de la partie supérieure, de la vis et du bouton métallique qui servent à fixer la position de son centre de gravité.

109.— A sa partie inférieure correspondante est fixée une longue aiguille L qui indique l'amplitude des oscillations sur une échelle graduée G que porte le support.

110.— A ses extrémités sont les couteaux de suspension pour les plateaux X, et les vis de rappel servant à régler la parfaite concordance des poids des deux bras.

111.—Au dessous des plateaux sont disposés deux pinceaux M de soie ou de martre, qui peuvent se relever et arrêter par leur léger contact le trop fréquent ébranlement des plateaux.

112. — Pour garantir la balance des agitations de l'air et des vapeurs corrosives qui peuvent exister dans le milieu atmosphérique où se pratique la pesée, on la renferme dans une cage vitrée, s'ouvrant à la face antérieure pour en permettre l'accès.

113. — Cette cage porte sur trois pieds qui sont à vis, pour établir une parfaite horizontalité du plan d'assise, à laquelle on arrive par l'emploi du niveau à bulle d'air.

114.—On a toujours la précaution de disposer dans son intérieur deux petits vases renfermant, le premier du chlorure calcique fondu, pour condenser l'humidité de l'air, le second de la chaux vive pour absorber les gaz qui pourraient souiller l'air ambiant.

115. — Pour vérifier une balance avant son emploi, voici comment on procède :

On examine avec soin la position que prend, après équilibre, le fléau débarrassé des deux plateaux. L'aiguille doit tomber au zéro de l'échelle fixée au support.

116.— On imprime alors au fléau une légère impulsion pour juger de l'amplitude des oscillations qui présentent une certaine régularité, et dont on note le nombre puis le ralentissement graduel, accusé par l'inspection des degrés de l'échelle.

117.— Cette première expérience faite, on retourne le fléau de façon à intervertir les bras de levier, et on procède aux mêmes constatations.

118.—On replace ensuite les plateaux et on les charge successivement du plus petit poids, du plus grand, puis d'un poids moyen; on note, comme on l'a fait plus haut, les oscillations produites, leur amplitude et leur diminution progressive.

119.—Il faut que des deux côtés du zéro de l'échelle, ces oscillations soient parfaitement égales pour un même poids équilibré.

120.— L'immobilité étant ramenée, on cherche quel est le poids qu'il faut ajouter sur un des plateaux pour faire trébucher le fléau.

121.— Enfin, après une pesée, l'opérateur fait passer les poids d'un bassin à l'autre et vérifie si l'équilibre se continue après cette interversion.

DES POIDS.

122. — L'unité de poids est le gramme.

123. — Il importe peu que le poids qui représente le gramme soit absolument de la même valeur que le gramme normal (1).

124. — Mais il importe que dans la série des poids qui servent au chimiste, il existe une correspondance parfaitement exacte, qui établisse au milligramme, au centigramme, au décigramme, la millième, la centième, et la dixième partie du gramme, ou du soit-disant gramme employé·

125. — De même, le poids qui représente dix, cinq ou deux grammes, sera exactement dix fois, cinq fois ou deux fois plus lourd que le gramme adopté.

126. — L'assortiment des poids nécessaires pour le service d'une balance de précision, se compose de poids allant depuis le milligramme jusqu'à 50 grammes en une seule pièce.

127.— Ils sont enfermés dans une boîte d'acajou ou de noyer poli, doublée de velours et contenant une case séparée pour recevoir chacun des poids.

128.— Les poids multiples du gramme sont en laiton ; ils sont cylindriques et terminés par un bouton qui sert à les prendre plus aisément.

129.— Les poids sous-multiples du gramme, sont coupés hors d'une feuille de platine, sous forme de petits carrés, ayant un coin recourbé à angle droit pour aider à les saisir facilement.

130.— Tous ces poids portent la désignation bien nette de leur valeur respective et sont rangés comme l'indique la figure (fig. 29).

131.— En outre la boite qui les renferme, contient aussi une petite pince à bouts de platine ou d'ivoire qui sert à les manœuvrer ; il faut éviter de toucher les poids avec les doigts, la transpiration, ou toute cause d'humidité, pouvant provoquer

(1) Cette observation n'est toutefois pas admissible si l'opérateur doit, dans ses travaux, considérer les rapports des poids aux volumes, ou des volumes aux poids; il importe alors que le gramme ait bien la valeur du gramme normal.

l'altération du métal, et amener ainsi des perturbations regrettables sur les valeurs qu'ils doivent représenter.

132.— Il y a enfin dans la boîte à poids, un petit instrument spécial fait d'un morceau de fil de platine, ou de fil d'or contourné comme l'indique la figure : cet instrument qui pèse exactement un centigramme se nomme le *cavalier;* nous en indiquerons l'usage plus avant. (157.)

133.— Nous avons dit plus haut qu'il importait que tous ces poids fussent parfaitement coordonnés entre eux.

134.— A cet effet, voici comment le manipulateur en règle la précision absolue.

Il pose sur le plateau de droite de la balance, le poids de un gramme qu'il équilibre parfaitement sur le plateau de gauche au moyen de contrepoids.

Après équilibre, il enlève le poids de un gramme et le remplace par une feuille de platine coupée en languette bien rectangulaire, qu'il rogne avec des ciseaux et qu'il replace sur le plateau, jusqu'à nouvel équilibre de la balance.

Il divise ce rectangle en deux portions bien égales qui représenteront chacune cinq décigrammes et dont il vérifiera la précision comme il l'a fait pour le gramme.

Il prendra ensuite une autre languette de platine plus étroite pour équilibrer encore le poids du gramme. Puis, avec une règle à diviser, il la partagera exactement en cinq portions de deux décigrammes chacune, et après une nouvelle vérification, il formera des poids de un décigramme, en coupant en deux, ces portions de deux décigrammes.

Il opèrera de même pour les centigrammes et pour les milligrammes jusqu'à contrôle parfait, les uns par les autres, de tous les poids ainsi obtenus.

135.— Nous insistons vivement sur l'importance de cette vérification, car l'expérience prouve que les poids sortis des meilleurs ateliers ont tous besoin d'être revus et contrôlés quelle que soit d'ailleurs la marque de fabrique qu'ils portent.

136.— Depuis quelque temps, on trouve dans le commerce d'excellents poids en aluminium qui, taillés comme ceux de platine, dans une feuille métallique; offrent l'avantage, vu l'extrême légèreté de l'aluminium, de présenter un volume plus grand, qui rend leur manœuvre plus facile.

CONTREPOIDS.

137.— Les contrepoids qui servent à équilibrer, dans un des plateaux, la substance posée sur l'autre, sont ordinairement des grenailles ou des fragments de feuilles métalliques qu'on remue avec les pinces comme on le fait pour les poids.

138.— Mais nous recommandons bien de ne faire usage pour cela que de métaux bien décapés et pour ainsi dire inaltérables à l'air.

139.— Nous nous servons aussi de marbre blanc pulvérisé, ou de sable bien lavé et bien désséché que l'on conserve dans une capsule, posée à l'intérieur de la cage de la balance, pour la soustraire à l'action des vapeurs aqueuses ou autres qui peuvent se produire dans un laboratoire.

140.— Les contrepoids employés à l'équilibre d'un corps forment la *tare* de ce corps.

141.— Cette tare, pas plus que le corps à peser, ne se place directement sur le plateau de la balance. On la rassemble sur un verre de montre déposé sur le plateau ; ce qui permet, après la pesée, de l'enlever et de la conserver intacte, s'il fallait y recourir à l'occasion.

PESÉE PROPREMENT DITE.

142.— Il y a deux méthodes pour déterminer le poids d'un corps :

1° Par pesée directe.

2° Par double pesée ou pesée par substitution.

Pesée directe.

143.— La pesée directe consiste à déposer sur un plateau de la balance, le corps à peser, et à l'équilibrer, en plaçant sur l'autre plateau des poids jusqu'à ce que l'aiguille s'arrête au zéro de l'échelle.

144.— Le manipulateur, pour faire cette pesée, commence par poser sur les deux plateaux de la balance, deux verres de montre qu'il choisit aussi égaux que possible en dimensions et en poids.

Il les équilibre parfaitement en ayant soin, chaque fois qu'il ajoute ou qu'il enlève des contrepoids, de ramener la balance au repos, par l'application de la fourchette.

Quand l'équilibre est atteint, il dépose dans le plateau gauche (c'est celui qui convient le mieux dans ce cas) le corps dont il faut établir le poids. Cette opération se fait avec des pinces à bouts de platine, si le corps est en morceaux; avec une spatule de platine, s'il est en poudre.

On équilibre alors avec des poids que l'on pose dans le plateau de droite jusqu'à parfaite horizontalité du fléau, et en suivant la recommandation citée plus haut (107), pour l'application de la fourchette à chaque addition ou soustraction de poids.

L'équilibre parfaitement établi, l'opérateur saisit avec les pinces d'ivoire les poids du plateau droit et il compte exactement leur valeur en grammes, décigrammes, centigrammes et milligrammes.

La somme obtenue est la représentation numérique du poids de la substance pesée.

145.— Ainsi effectuée la pesée directe sera exacte pour autant que l'on ait opéré avec une balance dont le fléau a les deux bras strictement égaux en poids; et comme il est extrêmement difficile de répondre de cette dernière condition, il arrivera, pour peu qu'elle ne soit pas remplie, que les moments produits par des bras de levier inégaux devant être égaux entre eux, ils ne pourront le devenir que par l'application de poids inégaux.

Ceux-ci destinés à s'équivaloir ne produiront donc qu'un équilibre approximatif quant aux poids, et entraîneront l'opérateur à des appréciations inexactes.

146.— C'est pourquoi l'on recourt à la double pesée, ou à la pesée par substitutions, qui n'a pas à souffrir de l'inégalité possible et même probable des bras du fléau.

Double pesée.

147.— Les plateaux garnis de verres de montre sont d'abord bien équilibrés ; puis l'opérateur place dans le plateau de droite le corps à peser, et avec toutes les précautions déjà indiquées, il l'équilibre au moyen de contrepoids qu'il charge sur le plateau de gauche.

L'aiguille étant arrêtée au zéro après des oscillations régulières et successivement ralenties, il applique la fourchette, enlève du plateau de droite le corps qui vient d'être taré et le remplace par des poids jusqu'à réapparition de l'équilibre primitif. Cet équilibre obtenu, il met la balance au repos et fait la somme des poids employés qui lui donnent exactement la détermination du poids du corps.

148.— Dans ce cas, l'exactitude de la pesée est mathématique puisque les poids ont remplacé, dans les mêmes circonstances, le corps auquel on les a substitués.

149.— La double pesée est donc rigoureuse dans ses résultats et s'impose d'elle-même à tout manipulateur sérieux.

150.— Elle conduit en outre à deux conclusions suivantes.

151.— 1° Qu'il faut toujours mettre le corps à peser sur le même plateau.

152.— 2° Que quel que soit l'équilibre de la balance, au moment de faire la double pesée, le rapport existant entre les poids des plateaux restant le même pour les opérations subséquentes, il n'y a pas lieu de chercher à amener un équilibre absolu de la balance, au moment de faire la double pesée.

153.— L'opérateur ne doit jamais placer sur la balance les poids au hasard.

Il procède avec ordre en passant des poids les plus forts aux plus faibles dans l'ordre où ils sont rangés dans la boîte même qui les renferme.

Ainsi, pour peser 6 grammes 645 milligrammes, on essayera d'abord le poids de 10 grammes qui sera trouvé trop fort. On posera le poids de la série immédiatement inférieure qui est celui de 5 grammes. Mais il est trop faible. On y ajoute celui de 2 grammes, reconnu de suite trop fort et remplacé par celui de 1 gramme. La balance incline vers le corps, puisqu'il reste à équilibrer 645 milligrammes.

On ajoute alors les fractions du gramme, en commencant par 5 décigrammes.

C'est trop peu ; on en ajoute deux. Mais 7 décigrammes c'est trop ; on place 6 décigrammes ce qui est trop peu, et on ajoute 5 centigrammes ce qui est trop. On enlève les 5 centigrammes qu'on remplace par les deux poids de 2 centigrammes. La balance

trébuche encore ; on ajoute enfin cinq milligrammes et on obtient l'équilibre parfait.

Le procédé que nous indiquons est celui qui procure le plus d'économie de temps et qui ne laisse rien au hasard.

154.— Il peut se faire que le poids d'un milligramme ajouté en dernier lieu pour amener l'équilibre soit trop fort, et que son enlèvement fasse trébucher la balance dans le sens du corps à peser ; c'est à dire qu'il faille recourir à des poids représentant des fractions de milligramme.

155.— Ces poids, par la petitesse de leur volume, deviendraient tellement difficiles à manier, qu'on a recours à un procédé qui permet de les supprimer, et de pousser l'opération de la pesée à une approximation aussi grande qu'on le désire.

156.— A cet effet, le bras droit du fléau (fig. 30) est divisé en dix, vingt, cinquante ou cent parties égales. Le zéro de cette échelle du fléau tombe exactement sur la ligne verticale que trace l'axe de rotation désigné par le tranchant du couteau prismatique ; la dernière division de l'échelle coïncide avec l'axe de suspension du plateau droit. L'intervalle entre ces deux points est la longueur de l'échelle dont il s'agit.

157.— L'opérateur a à son service, un petit crochet en fil d'or ou de platine, nommé *cavalier* (fig. 31), dont nous avons parlé au (132). Supposons que ce cavalier soit coupé de façon à peser un milligramme seulement.

L'opérateur plaçant ce cavalier à la dernière division du fléau, la centième par exemple, agit identiquement comme s'il posait sur le plateau de la balance un milligramme.

S'il pose ce cavalier à la 50e division seulement, c'est comme s'il posait $\frac{50}{100}$ ou la moitié d'un milligramme ; à la 25e division correspondront les $\frac{25}{100}$ ou le quart du milligramme, à la 75e division, les $\frac{75}{100}$ ou les $\frac{3}{4}$ du milligramme, etc., en sorte qu'en avançant chaque fois d'une division vers la droite, ce sera comme si l'opérateur déposait sur le plateau un centième de milligramme en plus.

158.— Mais si, à ce cavalier, on donne le poids de 1 centigramme, on n'aura plus que des approximations au dixième de milligramme, puisque le poids a une valeur dix fois plus forte et quand le cavalier sera au n° 10 de l'échelle il correspondra au

Planche. 5.

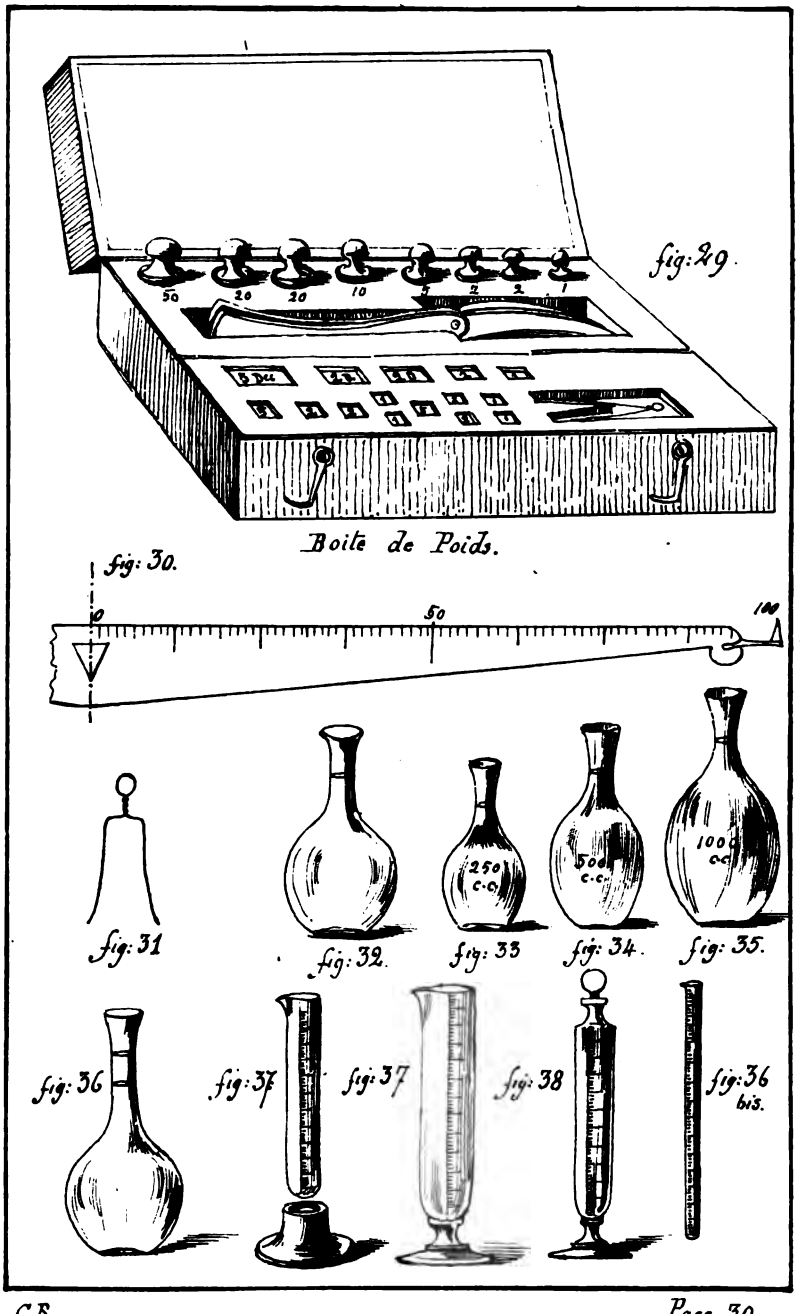


fig: 29.
50
20
20
10
5
2
2
1
Boite de Poids.
fig: 30.
0
50
100
fig: 31
fig: 32.
250 c.c.
fig: 33
500 c.c.
fig: 34.
1000 c.c.
fig: 35.
fig: 36
fig: 37
fig: 37
fig: 38
fig: 36 bis.

poids de un milligramme déposé dans le plateau ; quand il sera au n° 20, au poids de 2 milligrammes, au n° 30 au poids de 3 milligrammes, au n° 35 au poids de 3 $\frac{1}{2}$ milligrammes etc. etc.

159.— La manœuvre du cavalier permet donc de peser directement les milligrammes et leurs fractions, de façon à obtenir des approximations réglées par les divisions du fléau et par le poids du cavalier qu'on a choisi.

160.— Dans la plupart des cas, la double pesée se pratique pour prendre un poids déterminé d'une substance, ou pour connaître le poids d'une quantité déterminée de substance.

161.— Quand on veut prendre un poids déterminé de substance, on pose sur le plateau de droite le vase de platine, d'argent, de verre ou de porcelaine, dans lequel on doit mettre cette substance, et on l'équilibre parfaitement par des contrepoids posés sur le plateau de gauche.

On met ensuite dans le vase équilibré les poids en laiton ou en platine qui font la mesure de la pesanteur déterminée par le problème, et on équilibre encore par des contrepoids, cette nouvelle valeur.

On enlève ensuite hors du vase, les poids qu'on y avait posés et on les remplace par la substance jusqu'à réapparition de l'équilibre.

162.— Si l'on veut connaître le poids d'une quantité déterminée de substance, on pose directement le vase et la substance qu'il contient sur le plateau de droite et on l'équilibre par des contrepoids sur le plateau de gauche. L'aiguille étant arrêtée sur le zéro, on enlève délicatement la substance hors du vase qui la contenait en se servant pour cela, d'un pinceau de martre qui permet de ne rien laisser adhérer aux parois du vase.

On reporte celui-ci sur le plateau et on y introduit les poids comme cela a été dit plus haut (147) jusqu'à retour de l'équilibre parfait. Ces poids sont exactement ce que pèse la matière.

163.— Il est superflu de recommander à l'opérateur de peser les corps qui absorbent aisément l'humidité de l'air, ou qui produisent des vapeurs corrosives, dans des vases bien fermés et préparés ad hoc ; comme d'insister sur cette observation de ne jamais peser des corps chauds.

164.— En effet l'air qui s'échauffe au contact du corps chaud,

se dilate et devenant plus léger produit un courant ascensionnel qui tend à soulever le plateau de la balance, et à faire paraître le corps moins pesant qu'il ne l'est en réalité.

165.— On pourrait encore observer que tous les corps froids, condensant par leurs surfaces, une certaine quantité de vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante, perdront cette faculté par une élévation de température ; et que, si nous les pesons quand ils sont échauffés leur poids diminuera de la quantité d'eau qui n'aura pas été condensée.

166.— Les liquides se pèsent dans des tubes attachés au plateau de la balance, ou dans des vases à pied, fort légers, posés sur le plateau.

167.— Pour arriver à l'équilibre, on fait les additions de liquide en laissant échapper celui-ci d'un tube effilé dans lequel on maintient la liqueur en bouchant l'extrémité supérieure avec le doigt.

168.— On fait les soustractions en se servant d'une manière inverse du même tube, ou en plongeant dans le liquide une bandelette de papier à filtre qu'on retire quand elle a absorbé peu à peu la liqueur en trop.

169.— Bien que les résultats obtenus par la pesée soient considérés comme étant d'une stricte exactitude, il n'en est pas moins vrai qu'au point de vue théorique, ils sont entachés d'une cause d'erreur, minime il est vrai, qui prend naissance dans la valeur relative des volumes qui s'équilibrent.

170.— En effet, si nous supposons que deux mêmes poids, l'un de plomb, l'autre d'argile, se faisant parfaitement équilibre dans l'air où on opère, soient tout à coup plongés dans l'eau, l'équilibre sera immédiatement rompu en raison de ce principe que chaque corps plongé dans un liquide perd en poids, un poids équivalent à celui du volume d'eau qu'il déplace.

Or, les volumes de plomb et d'argile étant différents pour le même poids, les quantités d'eau déplacées seront différentes et c'est cette différence qui rompra l'équilibre.

Ce phénomène si sensible dans un milieu liquide, perd de son importance dans le milieu atmosphérique où l'on travaille, et cela, à cause de la grande différence qui existe entre la densité de l'air et celle des liquides.

Aussi n'en tient-on pas compte dans la généralité des cas ; mais si cependant l'opérateur devait y avoir égard, il devrait ajouter aux poids des corps des deux plateaux, les poids des masses d'air correspondantes qu'ils déplacent, et prendre ensuite les poids absolus de ces corps entre eux.

DÉTERMINATION DES VOLUMES.

171. — La détermination des volumes ne doit être pratiquée que lorsque l'opération ne réclame pas une absolue précision ; car les résultats fournis sont loin d'être rigoureux, puisque les volumes changent en se dilatant ou en se contractant suivant les pressions et les températures.

MESURAGE DES LIQUIDES.

172. — Le mesurage des liquides s'exécute dans des appareils dont la précision constitue la première condition de réussite.

Ces appareils sont des *matras*, des *éprouvettes*, des *pipettes* ou des *burettes* préalablement jaugés avec les plus grandes précautions.

173. — L'unité de mesure est le litre ou le décimètre cube d'eau distillée pris à la température ordinaire, c'est-à-dire à 4°,03 et à la pression barométrique ordinaire.

174. — Il faut toujours que l'opérateur soit certain de l'exactitude de jaugeage des vases qu'il emploie pour l'opération.

175. — A cet effet, il détermine le volume exact du vase de la façon suivante :

Il pose le vase à vérifier, parfaitement desséché sur le plateau de la balance, et il l'équilibre parfaitement avec des contrepoids, en ayant soin de noter la température et la pression atmosphérique au moment où il opère.

Le vase est ensuite rempli d'eau distillée dont on prend la température également ; puis on le pèse.

Le poids trouvé est le poids du volume d'eau qui remplit le vase, moins le poids d'un volume égal d'air qui a été expulsé (voir n° 170).

176. — Or la physique nous apprend que le poids absolu P d'un liquide est égal à son volume V multiplié par sa densité D c'est-à-dire que

$$P = VD$$

d'où on déduit

$V = \frac{P}{D}$ ce qui signifie que le volume d'un liquide est égal au poids de ce liquide divisé par sa densité.

177. — Mais le poids qui nous occupe n'est pas un poids absolu, car nous venons de dire qu'il faut en soustraire le poids de l'air déplacé par le liquide.

Donc au lieu de P nous écrirons P' qui sera le poids apparent trouvé à la balance, et au lieu de la densité absolue D nous prendrons, pour être logiques, la différence de la densité apparente D', avec *d'* densité de l'air rapportée à l'eau, et nous pourrons alors écrire le volume du flacon par cette formule

$$V = \frac{P'}{D'-d'}.$$

178. — Le calcul de cette formule s'effectuera donc, en prenant la densité de l'eau à la température observée, d'après les données du tableau suivant :

Température.	Volume.	Densité.	Température.	Volume.	Densité.
0°	1,0001269	0,999873	18	1,00139	0,998612
1	1,0000730	0,999927	19	1,00158	0,998422
2	1,0000331	0,999966	20	1,00179	0,998213
3	1,0000083	0,999999	21	1,00200	0,998004
4	1,	1,	22	1,00222	0,997784
5	1,0000082	0,999999	23	1,00244	0,997566
6	1,0000309	0,999969	24	1,00271	0,997297
7	1,0000708	0,999929	25	1,00293	0,997078
8	1,0001216	0,999878	26	1,00321	0,996800
9	1,0001879	0,999812	27	1,00345	0,996562
10	1,0002684	0,999731	28	1,00374	0,996274
11	1,0003598	0,999640	29	1,00403	0,995986
12	1,0004724	0,999527	30	1,00433	0,995688
13	1,0005862	0,999414	31	1,00463	0,995391
14	1,0007146	0,999285	32	1,00494	0,995084
15	1,0008751	0,999125	33	1,00525	0,994777
16	1,0010215	0,998979	34	1,00555	0,994480
17	1,0012067	0,998794	35	1,00593	0,994104

Cette densité exprime le poids de l'unité du volume d'eau ou du centimètre cube.

Puis on prend le poids du centimètre cube d'air à la même température, d'après le tableau ci-après :

Degrés de température.	Logarithme *a* pour 760mm.	Différence.	Degrés de température.	Logarithme *a* pour 760mm.	Différence.
0°	$\bar{3}$,11167	159	15°	$\bar{3}$,08840	151
1	$\bar{3}$,11008	158	16	$\bar{3}$,08689	150
2	$\bar{3}$,10850	158	17	$\bar{3}$,08539	150
3	$\bar{3}$,10692	158	18	$\bar{3}$,08389	149
4	$\bar{3}$,10534	157	19	$\bar{3}$,08240	149
5	$\bar{3}$,10377	156	20	$\bar{3}$,08091	148
6	$\bar{3}$,10221	156	21	$\bar{3}$,07943	148
7	$\bar{3}$,10065	155	22	$\bar{3}$,07795	147
8	$\bar{3}$,09910	154	23	$\bar{3}$,07648	147
9	$\bar{3}$,09756	154	24	$\bar{3}$,07501	146
10	$\bar{3}$,09602	153	25	$\bar{3}$,07355	146
11	$\bar{3}$,09449	153	26	$\bar{3}$,07209	145
12	$\bar{3}$,09296	153	27	$\bar{3}$,07064	145
13	$\bar{3}$,09143	152	28	$\bar{3}$,06919	144
14	$\bar{3}$,08991	151	29	$\bar{3}$,06775	144.
15	$\bar{3}$,08840		30	$\bar{3}$,06631	

a = 0 gr. 0012932 à 0° et à 760mm de pression.

Correction à faire subir aux logarithmes précédents quand la pression diffère de 760mm.

Milligrammes.	Correction.	Observations.
1	0,00057	La correction est additive au-dessus et soustractive au-dessous de 760mm.
2	0,00114	
3	0,00171	
4	0,00228	
5	0,00285	
6	0,00342	
7	0,00399	
8	0,00456	
9	0,00513	

On retranche alors ce dernier poids du premier, et on trouve la valeur $D' - d'$ qui divisera le poids P' obtenu, et qui donnera le volume exact du flacon.

179. — S'il s'agit pour l'opérateur de faire lui-même un vase qui doit servir à jauger les liquides, le problème se modifiera en ce sens, que c'est le poids apparent P' qu'il faudra découvrir, et l'équation deviendra :

$$P' = V\ (D' - d').$$

180. — Il prendra la densité de l'eau D' à la température qu'il veut imposer à son jaugeage, et cette densité exprimera le poids d'un centimètre cube.

Il prendra de même la température de l'air d' et la pression barométrique avec laquelle il calculera le poids d'un centimètre cube d'air, puis il déduira par une soustraction, la valeur $(D' - d')$ qui n'est autre que le poids apparent de l'unité de volume, et qui, multiplié par le volume donné V, fera connaître le poids P' du liquide à peser. On aura soin d'opérer cette pesée en suivant les recommandations du n° 153.

181. — Les matras jaugés sont surtout employés pour déterminer des volumes un peu considérables de liquides, et pour diviser une solution en volumes égaux.

182. — Quelle que soit la grandeur du matras employé, il faut toujours que le trait qui indique l'affleurement du liquide se trouve dans la partie cylindrique du col et vers le milieu de cette partie (fig. 32).

183. — On a généralement des matras jaugés à un litre, à un demi-litre ou 500 centimètres cubes, à 1/4 de litre ou 250 centimètres cubes, et à 1/10 de litre ou 100 centimètres cubes (fig. 33, 34, 35).

184. — Mais il est à observer que le jaugeage peut être fait de deux manières, c'est-à-dire que le matras peut être jaugé sec ou jaugé humide. Le matras jaugé sec s'emploie quand il s'agit d'amener un liquide à occuper un volume déterminé ; le matras jaugé humide s'emploie quand le liquide doit encore occuper, après transvasement, le même volume déterminé; il tient compte de la quantité de liquide qui reste adhérente au verre.

185. — Le même matras porte souvent les deux mesures indiquées par deux traits gravés sur le verre (fig. 36).

Il va de soi que le trait inférieur est la mesure du jaugeage à sec, l'autre la mesure du jaugeage humide.

186. — Nous avons déjà dit, qu'en raison des pressions et des températures, les volumes de liquides déterminés par le jaugeage variaient sensiblement.

C'est pour cette raison que le manipulateur cherche à opérer avec des liquides qu'il amène à une température déterminée pour l'expérience.

C'est d'ordinaire la température de 15° ou de 20° centigrades, qui est celle que l'on choisit.

Celle de 20° est même préférable, parce qu'en toute saison on peut aisément la produire et que le thermomètre le plus commun donne toujours cette indication d'une façon précise, puisque, dans sa graduation, elle se détermine par le témoignage d'un étalon.

187. — Lorsque l'opérateur doit prendre un volume déterminé de liquide, il place le matras jaugé sur une table bien assise, où il le pose bien verticalement.

Il y verse le liquide jusqu'au trait d'affleurement indiqué sur le goulot, et, fesant coïncider le rayon visuel avec le niveau du liquide, il amène la courbure du ménisque produite par la capillarité à être tangente au trait d'affleurement (fig. 35). S'il doit ajouter un peu de liquide pour compléter la mesure, il le fait en laissant échapper, de l'extrémité effilée d'un tube ouvert aux deux bouts, un peu du liquide qui y est retenu par la pression produite, sous l'obturation du doigt appliqué au bout opposé.

S'il doit en enlever, au contraire, il y arrive par une manœuvre inverse du même tube, ou en plongeant un petit rouleau de papier à filtrer.

188. — On détermine les volumes des liquides au moyen d'*Éprouvettes graduées* (fig. 36).

On nomme ainsi des vases cylindriques en verre fermés à une extrémité qui se termine en un pied convenablement aménagé pour qu'ils se tiennent dans une position bien verticale.

189. — Les éprouvettes sont jaugées, comme les matras, sèches ou humides.

Elles sont munies d'un bec d'écoulement (fig. 37) quand elles ne se ferment pas ; d'autres fois elle sont terminées en tubulures

(fig. 38) munies de bouchons à l'émeri, qui préservent les liquides du contact de l'air.

Les éprouvettes sont ordinairement divisées en centimètres cubes et en fractions de centimètres cubes.

190. — Quand on doit déterminer des volumes qui ne sont pas très-considérables, l'opérateur emploie les *pipettes* qui offrent plus de garanties de précision.

191. — Les pipettes (fig. 39) sont des tubes plus ou moins longs, portant des ampoules sphériques ou cylindriques, de capacités diverses selon les usages.

Les unes contiennent jusque cent centimètres cubes ; les autres ne portent souvent que dix centimètres cubes.

La capacité est indiquée par un trait d'affleurement qui est toujours gravé sur la tige de la pipette (voir fig. 40).

Les pipettes cylindriques sont plus employées que les sphériques, parce qu'elles s'introduisent plus aisément dans les flacons d'où l'on doit la plupart du temps extraire les liquides sans les agiter.

192. — En raison de leur emploi, il est évident qu'elles doivent être jaugées humides, puisqu'elles retiennent toujours un peu de liquide qui adhère au verre, même après l'écoulement.

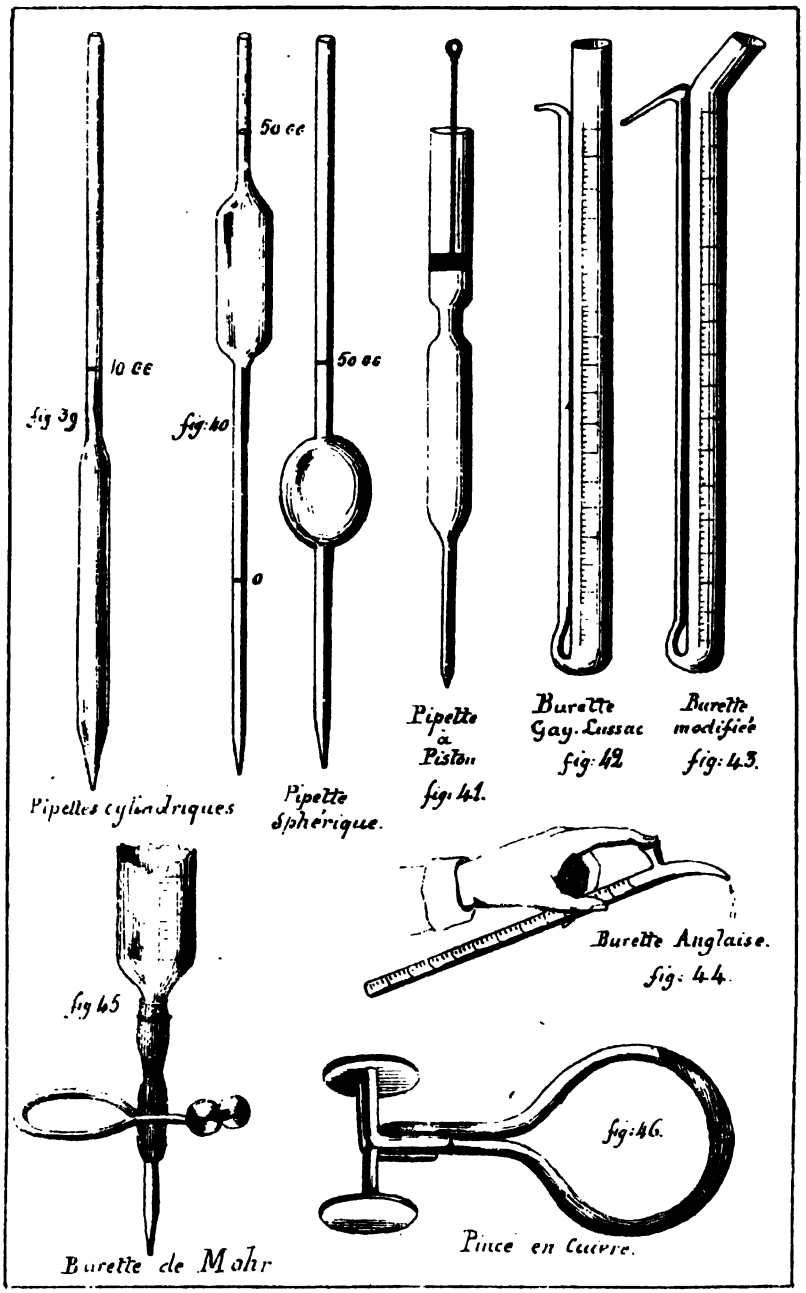
La quantité de ce liquide adhérent varie d'ailleurs avec les procédés employés pour opérer l'écoulement. Jamais il ne faut souffler dans la pipette pour achever de la vider. La vapeur d'eau insufflée devient une cause d'erreur qu'il faut éviter.

L'écoulement libre opéré en appuyant l'extrémité de la pipette contre la paroi du vase, ou en plongeant cette extrémité dans le liquide déversé, est sans contredit la meilleure manière de procéder.

193. — On remplit la pipette en amenant son extrémité dans le liquide qui sert à l'expérimentation, et en aspirant avec précaution par le haut. Le liquide étant arrivé au-dessus du trait, on retire la pipette de la bouche en obstruant l'ouverture supérieure avec le doigt, pour l'y maintenir par la pression atmosphérique, puis on amène le niveau de la liqueur, au trait d'affleurement, en en laissant couler l'excédant goutte à goutte par une dépression bien ménagée du doigt qui sert d'obturateur.

194. — Si l'on doit mesurer des liqueurs vénéneuses ou pré-

Planche 6.


10 cc
fig 39
50 cc
fig:40
0
50 cc
Pipettes cylindriques
Pipette sphérique.
Pipette à Piston
fig: 41.
Burette Gay-Lussac
fig: 42
Burette modifiée
fig: 43.
Burette Anglaise.
fig: 44.
fig 45
fig:46.
Burette de Mohr
Pince en Cuivre.

sentant un danger quelconque à la manœuvre indiquée on peut alors utiliser les pipettes à piston (fig. 41).

195. — Généralement les pipettes sont à volumes constants de 1 à 100 centimètres cubes.

196. — Cependant on peut aussi en avoir à volumes variables qui ne diffèrent des précédentes que par la graduation fractionnée de leur volume, qu'elles portent gravée sur le verre.

197. — L'extrême exactitude dans la détermination des volumes, réclame des appareils plus perfectionnés encore que les pipettes.

Ainsi quand il s'agit de mesurer d'une manière rigoureuse des quantités de liquide variables et souvent renouvelées, on a recours aux instruments nommés *burettes* dont il existe plusieurs variétés.

198. — L'une des plus employées est la burette de Gay-Lussac.

L'appareil (fig. 42) se compose de deux tubes juxtaposés et communiquant entre eux par leurs extrémités inférieures. L'un des tubes à large section porte la graduation habituelle de 1 à 50 centimètres cubes avec des sous-divisions de demi-centimètres cubes, parfois même de dixièmes de centimètres cubes.

L'autre est un tube très-étroit et réuni au fond du premier par une soudure.

On remplit la burette de liquide et on fait arriver la courbure du ménisque au zéro de l'échelle.

Quand on veut prendre un volume déterminé de liquide, on incline de la main droite la burette avec précaution. Le liquide appelé rapidement par la capillarité dans le tube étroit, se déverse goutte à goutte par la courbure de ce dernier, et en augmentant progressivement l'inclinaison de la burette, on parvient par de petites oscillations produites de la main gauche sur l'appareil, à produire un écoulement assez constant.

Pour constater le volume déversé, on ramène la burette dans une position verticale et on observe la graduation de l'échelle, où le ménisque indique le niveau obtenu.

199. — Malgré sa simplicité, cet appareil devient délicat à manier, quand il ne renferme plus que peu de liquide, et bien qu'il ait été modifié comme l'indique la fig. 43, il est encore d'un usage très-difficile.

200. — Depuis longtemps on se sert en Angleterre d'une burette plus simple que la burette de Gay-Lussac et d'un usage plus facile. Elle est formée d'un seul tube terminé par un bec aigu, et portant un peu en arrière au côté opposé à ce bec, une petite tubulure, qu'on laisse ouverte lorsqu'on veut verser, et sur laquelle on appuie le doigt pour arrêter l'écoulement de liquide (voir fig. 44). Cette burette beaucoup moins fragile que la précédente offre l'avantage d'être éminemment portative.

201. — M. Mohr a cru indispensable de recourir à une burette plus simple et plus perfectionnée encore.

Il s'est primitivement servi d'un tube d'un centimètre environ de diamètre (fig. 45), effilé à sa partie inférieure et divisé, dans sa longueur, en capacités égales donnant les centimètres cubes et leurs sous-divisions.

Un bout de tube de caoutchouc lié à la pointe de ce large tube de verre, est lui-même pourvu d'un petit tube mince effilé qui forme le canal de sortie du liquide.

Dans l'intervalle du tube de caoutchouc qui réunit ces deux tubes de verre, se trouve posée une pince de laiton (fig. 46) dont les boutons, par leur rapprochement ou leur écartement favorisent ou arrêtent le passage du liquide.

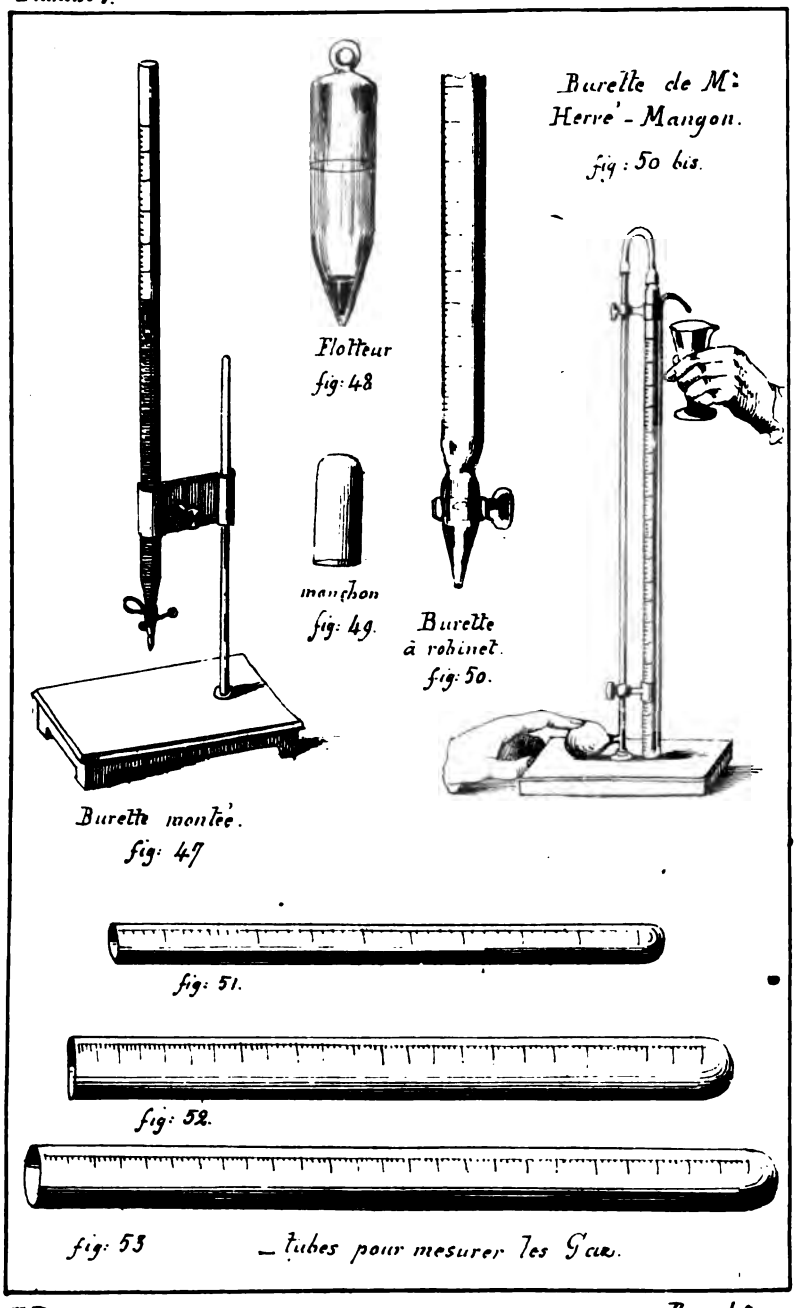
Par cette pince l'obturation de l'appareil est parfaitement hermétique.

Pour faciliter la manœuvre de l'instrument, on fixe cette burette graduée sur un support vertical adapté lui-même sur un plateau de porcelaine (fig. 47), et on remplace l'indication toujours imparfaite de la courbe du ménisque par celle du flotteur *d'Ermann*.

202. — Ce flotteur (fig. 48) est un tube cylindrique de diamètre plus petit que celui de la burette, terminé aux extrémités par deux pointes fermées à la lampe. Un peu de mercure introduit avant la fermeture du tube, lui donne le *lest* nécessaire pour le faire entrer presqu'entièrement dans le liquide. Sur le pourtour est gravée une ligne qui sert de trait indicateur du niveau.

203. — La burette étant remplie de liquide on amène le trait indicateur du flotteur au zéro de l'échelle, en ayant soin de poser le rayon visuel dans le plan déterminé par le trait circulaire du flotteur; puis, on laisse écouler la quantité de liquide voulue

Planche 7.


Burette de M: Herve'-Mangon.
fig: 50 bis.
Flotteur
fig: 48
manchon
fig: 49.
Burette à robinet.
fig: 50.
Burette montée.
fig: 47
fig: 51.
fig: 52.
fig: 53
— tubes pour mesurer les Gaz.

C.R

pour l'opération, en ouvrant légèrement la pince de laiton qui serre le tube de caoutchouc.

Le liquide descend dans le tube et, au fur et à mesure de l'écoulement, entraîne avec lui le flotteur; lorsque le trait de ce dernier est arrivé à la division imposée au manipulateur, celui-ci abandonne le ressort de la pince et fixe ainsi, avec une extrême précision, le volume déterminé du liquide.

204. — Pour éviter que les liqueurs dont on se sert, aient à souffrir du contact de l'air atmosphérique, on recouvre l'extrémité supérieure de la burette d'un petit manchon en verre formant couvercle (fig. 49)..

205. — Il arrive quelquefois que la nature des liqueurs à employer devient un obstacle à l'usage de ces burettes, à cause de l'action qu'elles peuvent exercer sur le caoutchouc de l'appareil.

206. — Pour faire disparaître cette chance d'erreur, M. Mohr a modifié sa burette en la terminant (fig. 50) par un robinet de verre soudé au tube, qui dispense de l'emploi du caoutchouc et de la pince de laiton.

Dans ces conditions, l'appareil répond parfaitement à tous les usages du laboratoire, et les résultats qu'il donne peuvent être promptement et rigoureusement obtenus. Seulement il devient un peu plus fragile et réclame plus de précautions dans sa manœuvre.

MESURAGE DES GAZ.

207. — Le mesurage des gaz se fait avec des éprouvettes ou des tubes fermés à un bout dont les hauteurs sont divisées en centimètres cubes et en fractions de centimètres.

L'opérateur a ordinairement à sa disposition :

Un tube (fig. 51) d'une capacité de 10 centimètres cubes divisés en dixièmes de centimètres.

Un tube (fig. 52) de 50 centimètres cubes portant 200 divisions ou des quarts de cent. cubes.

Un tube (fig. 53) de 100 centimètres cubes divisés en centièmes ou en moitiés de centimètres.

208. — Il va sans dire que ces tubes doivent être parfaitement fabriqués, avoir le même diamètre dans tous leurs points, et une épaisseur suffisante pour supporter le poids du mercure dont on les remplit pour faire le mesurage.

209. — L'extrémité ouverte du tube doit être convenablement alésée sur la meule pour pouvoir être hermétiquement fermée par une plaque de verre dépoli qu'on enduit d'un peu de suif.

On vérifie d'après les procédés indiqués au n° 175 l'exactitude du jaugeage des tubes avant leur emploi.

210.—Le mesurage des gaz se fait sur la cuve à mercure ou sur la cuve à eau, en tenant compte de la pression et de la température.

211.— Dans le premier cas, il est nécessaire d'opérer avec du mercure suffisamment pur et ne contenant surtout ni plomb, ni étain, qui communique d'ordinaire au mercure la propriété d'adhérer au verre et de faire comme on dit *la queue*.

Lorsque le mercure de la cuve est sale, on peut le débarrasser des métaux étrangers, en le remuant fortement dans une terrine de terre, avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique.

Au bout de quelques jours de cette manipulation répétée environ trois fois par jour, on enlève l'eau acidulée avec un siphon; on lave le mercure à l'eau distillée, et on le nettoie après dessication, par un filtrage à travers une peau de chamois.

On peut renforcer l'action de l'eau aiguisée d'acide sulfurique en lui ajoutant un peu de sulfate de mercure.

212.— Le mesurage des gaz sur la cuve à eau, donne beaucoup moins d'exactitude dans ses déterminations, quelque bien effectué qu'il soit.

213.—Le gaz introduit graduellement dans le tube gradué posé verticalement sur la cuve à mercure, ou sur la cuve à eau, déplace peu à peu le liquide auquel il se substitue; l'opérateur doit pendant cette substitution s'arranger de façon à conserver le liquide du tube qui reçoit le gaz (fig. 54) au même niveau que le liquide de la cuve où il plonge; sans cela les pressions extérieure et intérieure ne seraient plus les mêmes, et partant, le résultat immédiat serait entaché d'inexactitude.

214. — Lorsqu'au contraire, il y a coïncidence de niveau entre le liquide de la cuve et celui du tube, le gaz n'est plus soumis alors qu'à la pression atmosphérique qu'accuse le baromètre au moment de l'expérience, et la lecture du volume qu'il occupe donne une suffisante appréciation pour la plupart des cas.

215.—Si cependant l'opérateur voulait une approximation plus

complète dans le mesurage, il pourrait, au lieu de faire coïncider les niveaux des liquides, laisser dans le tube une partie de la colonne liquide soulevée, prendre exactement la hauteur de cette colonne, soit avec une règle divisée, soit avec un cathétomètre, et retrancher de la pression atmosphérique la pression de cette colonne liquide.

Le volume gazeux n'est plus en effet soumis qu'à la différence de ces pressions.

Ainsi, si le baromètre indique 74 centimètres, et que la hauteur de la colonne mercurielle laissée dans le tube soit de 9 centimètres (voir fig. 55) le gaz observé serait soumis à une pression de 74 — 9 ou de 65 centimètres de mercure.

216. — La lecture du volume, se fait toujours en prenant le milieu du ménisque concave ou convexe des liquides employés, et en rapportant ce milieu à la division correspondante du tube posé bien verticalement.

217. — On doit tenir compte de la température des gaz qu'on mesure en consultant un thermomètre posé pendant quelque temps contre le tube jaugé; ou, ce qui vaut mieux, en amenant le gaz, le liquide sur lequel il est, et l'air atmosphérique dans lequel on opère, à avoir tous trois la même température. On arrive en partie à ce résultat quand on opère avec des cuves assez grandes que pour pouvoir y maintenir submergés pendant quelque temps, les vases gradués que l'on emploie, car par un séjour prolongé au milieu d'un liquide d'une température déterminée, le gaz arrive insensiblement à marquer la même température.

218. — On peut du reste arriver complètement au résultat préconisé plus haut, en plongeant les gaz à mesurer dans un liquide d'une température sensiblement égale à celle de l'air où l'on opère, et en ayant soin, dans toutes les manipulations à effectuer, de ne toucher les tubes qu'avec l'intermédiaire de fragments de liége, de bois, d'ivoire, ou de tout autre corps mauvais conducteur de la chaleur.

219.— Il est superflu d'ajouter qu'il ne faut jamais mesurer un gaz, dans le voisinage d'un corps chaud, ou au soleil, puisque la dilatation qui se produirait sous l'influence de la chaleur, modifierait les conditions d'égalité de pression et de température.

220. — Les gaz à mesurer doivent être entièrement secs, ou complètement saturés d'humidité.

Pour obtenir un gaz parfaitement sec, il suffit de conserver pendant assez longtemps dans le tube gradué, un morceau de chlorure calcique qui absorbe entièrement l'humidité.

Pour obtenir au contraire un gaz saturé d'humidité, il n'y a qu'à étendre, sur la paroi intérieure du tube gradué, une ou deux gouttes d'eau qui suffisent pour obtenir cette saturation à la température ordinaire.

221. — Les volumes de gaz obtenus par le mesurage, ne peuvent se comparer entre eux, et se convertir en poids, qu'à la condition formelle d'avoir été ramenés à la même température et à la même pression.

La pression régulièrement admise est celle de $0^{m}76$ et la température celle de 0° centigrade.

222.—Les calculs à faire pour obtenir les réductions en poids des volumes des gaz, en ramenant ces derniers aux conditions normales de pression et de température, feront l'objet d'un chapitre ultérieur.

CHAPITRE III.

FUSION.

223. — La fusion est une opération par laquelle on fait passer un corps de l'état solide à l'état liquide au moyen de la chaleur.

224. — La température nécessaire pour provoquer la fusion, est toujours la même pour un même corps, pourvu que l'on opère sous la même pression. Cette température reste constante jusqu'à ce que la matière soit fondue entièrement, ce qui prouve que le calorique fourni est absorbé par le travail moléculaire qui constitue la fusion.

225. — La température de fusion est différente pour chaque corps.

226. — Il existe certains corps qui, pour se fondre, demandent à la fois l'application de la pression et du calorique.

227. — D'autres exigent l'emploi de l'électricité.

228. — Suivant leur facilité à se fondre, on distingue les corps *fusibles*, *difficilement fusibles* et enfin les corps *réfractaires*.

229. — La fusion a pour but :

1° De rechercher les propriétés diverses que les corps liquéfiés par la fusion peuvent acquérir, telles que les changements d'aspect, de cristallisation ou de composition qui surviennent pendant ou après la liquéfaction.

2° De séparer certaines substances fusibles de celles qui ne le sont point ou peu, et avec lesquelles, elles étaient préalablement mélangées.

3° De déterminer entre des corps qui peuvent réagir à une température donnée, les réactions chimiques prévues par la liquéfaction.

230. — Il y a deux espèces de fusion :

1° La fusion *ignée* qui indique que le corps fond sous la seule influence de la chaleur.

2° La fusion *aqueuse* qui se produit lorsque le corps soumis à la fusion contient de l'eau interposée, comme les sels cristallisés qui se fondent dans leur eau de cristallisation avant de commencer la fusion ignée.

231. — Bünsen a démontré que les corps qui fondent en se dilatant se liquéfient à une température d'autant plus élevée que la pression est plus forte, et qu'au contraire ceux qui diminuent de volume par la fusion, comme la glace, fondent à une température d'autant plus basse que la pression est plus forte.

232. — Si après la fusion on abandonne au refroidissement le corps liquéfié, on observe que le point de solidification ne coïncide pas toujours avec le point de fusion, et que le corps peut rester à l'état liquide même en dessous de la température qu'il faudrait pour le fondre s'il était solide.

Ce phénomène encore inexpliqué, porte le nom de *surfusion*. Il cesse à l'instant, quand on introduit dans le liquide en surfusion une parcelle solide, quelque minime qu'elle soit, de la même substance.

Une agitation subite peut aussi arrêter la surfusion. Ainsi l'eau privée d'air peut être refroidie jusqu'à — 15° sans se geler. Mais dès qu'on l'agite, elle se congèle et remonte à 0 degré.

233. — Souvent le point de fusion d'un mélange de métaux est moins élevé que celui de ses composants. Ainsi l'alliage de

2 parties de bismuth.
1 » d'étain,
1 » de plomb

fond entre 95° et 98°.

Celui de 1 ou 2 parties de cadmium,
2 » d'étain,
4 » de plomb,
7 ou 8 de bismuth

fond entre 66 degrés et 71 degrés.

De même un mélange d'acides gras fond à une température plus basse que ces acides eux-mêmes.

234. — Il est des corps, qui mis en fusion, ne s'altèrent pas sensiblement par l'action de la chaleur et même le contact de l'air.

Tels sont l'or et l'argent, qui bien qu'absorbant l'oxygène de l'air à une température élevée, le perdent par le refroidissement, mais avec une forte contraction qui amène parfois des projections regrettables. Il faut avoir soin, dans ce cas, d'effectuer le refroidissement dans un vase couvert et de ne le produire que fort lentement.

235. — Certains métaux semblent peu altérables à l'air, à la température de leur point de fusion, mais si la température s'élève, ils sont violemment oxydés par le contact de l'oxygène ambiant. Tels sont l'antimoine, le zinc, le plomb, l'étain et le bismuth. Il faut éviter, avec ces corps, de dépasser le point de fusion, et se hâter de conduire à bonne fin l'opération de la liquéfaction.

236. — La fusion des corps altérables par la chaleur, exige la plus grande précaution. S'ils sont fusibles à 100°, on peut les fondre au bain-Marie. S'ils ne peuvent se mélanger à l'eau, ni s'y dissoudre, on peut les fondre en leur ajoutant de l'eau qu'on fait bouillir. C'est ce que l'on fait pour le phosphore et pour les corps gras qui, par refroidissement se séparent entièrement de l'eau, les uns en s'agglomérant au fond du vase, les autres, en surnageant soit à l'état liquide, comme les huiles, soit à l'état solide, comme les graisses, les suifs, les cires et la plupart des acides gras.

Planche 8.

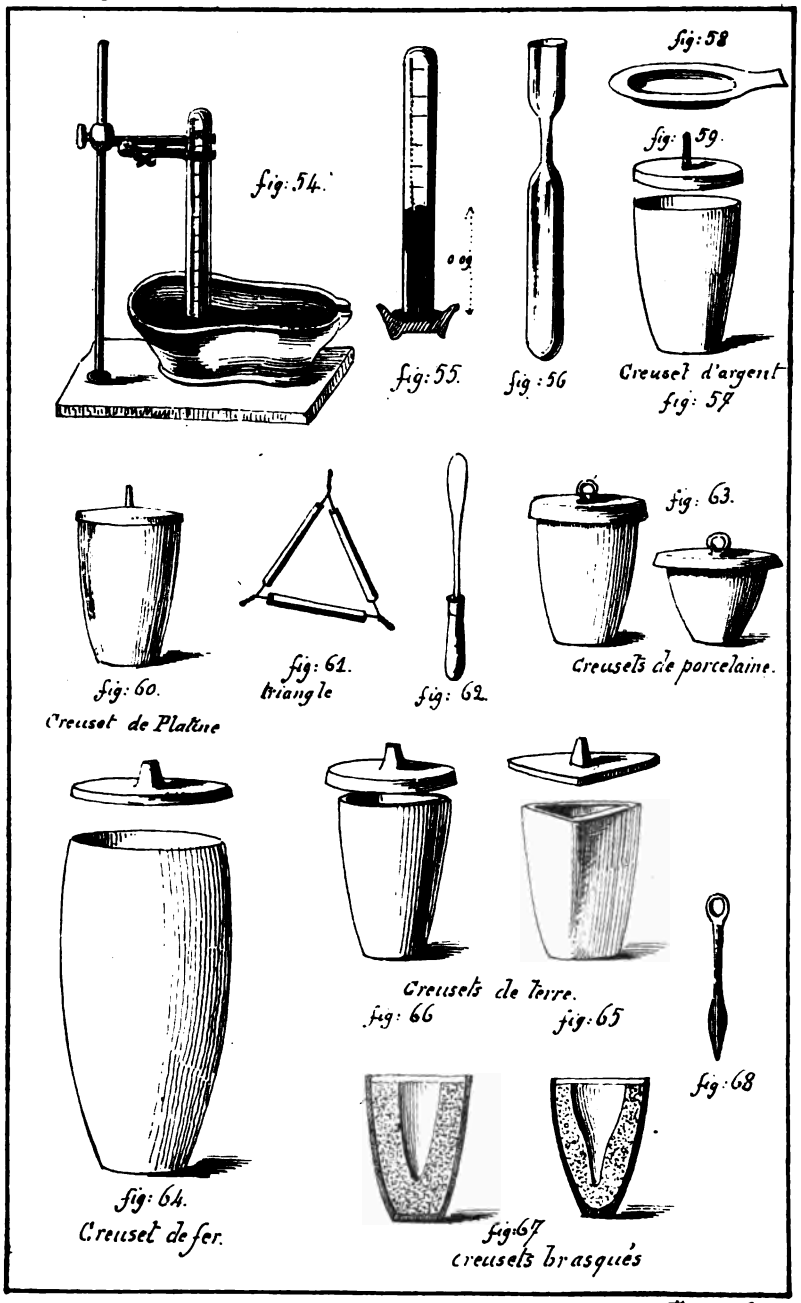


fig: 54.
fig: 55.
fig: 56
fig: 58
fig: 59.
Creuset d'argent
fig: 57
fig: 60.
Creuset de Platine
fig: 61.
triangle
fig: 62.
fig: 63.
Creusets de porcelaine.
Creusets de terre.
fig: 66
fig: 65
fig: 68
fig: 64.
Creuset de fer.
fig: 67
creusets brasqués

Au bain-Marie, on peut aussi substituer le bain d'huile dont la température peut atteindre 300° au maximum.

237. — Les alliages qui renferment les métaux volatils, doivent être chauffés pendant le moins de temps possible et à une température qui ne dépasse pas sensiblement le point de fusion.

238. — La fusion des corps qui sont altérables à l'air réclame aussi des précautions urgentes. Ainsi le potassium ne peut se fondre que sous le naphte, le phosphore sous l'eau et certains métaux sous une couche de borax ou de verre pilé.

239. — La fusion des corps volatils tels que l'iode, l'arsenic, etc., ne peut convenablement s'exécuter que dans un appareil exactement fermé. On emploie pour cette opération un tube (fig. 56) dont l'une des extrémités est fermée et arrondie, et dont on soude l'autre extrémité à la lampe après y avoir introduit la substance. Il faut avoir soin de l'échauffer dans toute son étendue.

240. — Les appareils qui servent à la fusion sont les *creusets*, les *fourneaux* avec leurs ustensiles, les *lampes à alcool* et les *lampes* et les *fourneaux à gaz*.

CREUSETS.

241. — Le creuset est un vase ayant la forme d'un cône tronqué, fait en argent, en platine, en porcelaine, en fer, ou en terre réfractaire.

Le creuset est toujours pourvu d'un couvercle fabriqué à sa mesure.

Creuset d'argent (fig. 57).

242. — Les creusets d'argent sont spécialement employés pour la fusion des alcalis, potasse ou soude, qui ont peu d'action sur ce métal.

Comme ils ne peuvent supporter de fortes températures sans se fondre, on les chauffe au moyen de la lampe à alcool à double courant (n° 303) ou de la lampe à gaz (n° 307) qui les porte rapidement à la chaleur rouge.

Le couvercle de ces creusets est fait tantôt concave, à bords saillants (fig. 58), de façon à servir de petite capsule au besoin, tantôt plat (fig. 59), encadrant la circonférence du creuset au moyen d'un rebord, et surmonté d'un bouton cylindrique qui permet de le prendre avec des pinces.

Creuset de platine (fig. 60).

243. — Malgré le prix élevé du platine, ces creusets sont très employés.

Construits comme les creusets d'argent et pourvus de couvercles analogues, ils sont d'un usage bien plus général que les précédents.

Les creusets en platine tournés sont moins résistants que ceux écrouis au marteau, et dans tous les cas, il importe qu'ils soient confectionnés avec du platine bien pur, si l'on veut éviter les gerçures et les soufflures qui se produisent au bout de très-peu de temps de service.

En y fesant bouillir de l'acide chlorhydrique d'abord, puis après lavage, de l'acide nitrique étendu, on constatera si l'appareil n'a rien perdu de son poids, et si le métal, dont le creuset est confectionné, a le degré de pureté nécessaire pour donner toute sécurité à l'opérateur.

244. — Il faut se garder de fondre dans les creusets de platine, des alcalis caustiques ou des bases alcalino-terreuses comme la chaux, la baryte, la strontiane ou la magnésie qui produisent une oxydation considérable à la surface du métal; des sulfures alcalins, ou des sulfates mêlés à un réductif; des métaux en culot qui peuvent s'allier au platine tels que le plomb, l'étain ou le bismuth, dont le contact produirait infailliblement des corrosions ; du phosphore, des phosphures ou de l'acide phosphorique, de l'arsenic, des arséniures ou des acides de l'arsenic, qui formeraient du phosphure de platine ou de l'arséniure de platine ; enfin des oxydes de plomb, de bismuth, de cuivre, ou de nickel qui au rouge blanc, perdent leur oxygène et provoquent l'alliage du métal réduit avec le platine du creuset.

245. — La fusion au creuset de platine se pratique comme celle au creuset d'argent sur la lampe à alcool à double courant, ou sur la lampe à gaz. On dispose l'appareil sur un triangle de fil de platine de fort diamètre ou sur un triangle construit avec des morceaux de tuyaux de pipes réunis par un fil de platine fin. (fig. 61.)

246. — Il faut apporter les plus grands soins dans le chauffage de ces creusets et éviter que les parois ou le fond de l'appareil se recouvrent d'une croûte de suie.

Berzelius a démontré en effet, que le carbone attaque assez vivement le platine à une température élevée et que sous l'influence d'une combustion incomplète qui dépose de la suie sur le platine, il y avait formation de carbure de platine et détérioration de l'appareil.

247. — Pour remuer la matière en fusion, ou y mélanger quelque nouvelle substance, on se sert d'une spatule de platine fixée à un manche de bois (fig. 62).

248. — Les creusets de platine se nettoyent en y fesant fondre du borax ou du bisulfate de potasse, et les lavant ensuite à grande eau.

Creuset de porcelaine.

249. — Le creuset de porcelaine (fig. 63) ou de biscuit de porcelaine serait d'un usage très-fréquent si, malheureusement, il n'était pas sujet à se feler par le moindre refroidissement. Il faut pour cette raison le chauffer avec un extrême ménagement et n'employer que des creusets de petites dimensions.

250. — Il convient pour la fusion des matières qui détériorent les creusets de platine et pour celle des silicates et des émaux à bases alcalines.

La fusion de ces substances dans les creusets de porcelaine, offre l'avantage d'éviter la coloration habituelle aux matières fondues dans les creusets de métal.

Creuset de fer.

251. — Bien que ce creuset (fig. 64) soit fait d'une matière très solide, il n'en est pas moins d'un usage assez restreint. Il faut, malgré leur élévation de prix, préférer les creusets en fer forgé, aux creusets de fonte taraudée, parce qu'ils résistent plus longtemps à l'action oxydante de l'air.

252. — Ils s'emploient quelquefois pour la fusion des sels alcalins, qu'ils ont le désavantage de colorer trop aisément, mais surtout pour la réduction de certains minérais dont le métal est d'une densité considérable comme le plomb et l'argent.

Creuset en terre réfractaire.

253. — Le creuset de terre réfractaire est d'ordinaire plus grand que tous ceux dont nous venons de parler ; il est façonné

avec des matières argileuses, plus on moins plastiques dont la cuisson développe la porosité, en favorisant la résistance de ce creuset aux variations brusques de température.

Il est par là même d'un excellent emploi pour une foule d'opérations qui réclament le coulage de la matière fondue dans des lingotières, et qui obligent l'opérateur à retirer du feu le creuset incandescent.

254.— Mais, à côté de cet avantage, sa porosité présente un inconvénient qui le fait rejeter pour la fusion de beaucoup de sels dont la liquidité devient telle, qu'ils passent au travers de ses parois.

255. — La pâte des creusets est toujours formée d'un mélange d'argile crue et de ciment ou argile cuite broyée qu'on remplace parfois par du sable.

256. — Les creusets de *Hesse* (fig. 65) offrent le meilleur type des creusets poreux. Sonores, peu épais, coniques et terminés parfois triangulairement, ils offrent une solidité assez considérable. Ils doivent être accompagnés de leurs couvercles. Ils sont façonnés d'une argile très-alumineuse additionnée de beaucoup de sable quartzeux.

257. — La forte proportion de ce dernier les rend malheureusement attaquables par les oxydes métalliques très-fusibles tels que la litharge, les oxydes de bismuth etc., les borates et les silicates fusibles.

258. — C'est pourquoi nous préférons les creusets faits avec l'argile d'Andenne (province de Namur) additionnée d'un ciment de la même argile, au lieu de sable quartzeux. Ils résistent mieux à l'action corrosive des oxydes en fusion et supportent suffisamment les changements brusques de température.

Ces derniers (fig. 66) ont en outre l'avantage d'être façonnés avec plus de soin, et d'avoir des surfaces plus lisses et plus unies qui permettent de recueillir plus exactement les produits de la fusion.

L'ajustement du couvercle est aussi plus convenable que celui des creusets de Hesse.

259. — Il arrive parfois qu'on remplace le ciment argileux ou quartzeux par du coke grossièrement pulvérisé, ou par de la plombagine en poudre fine. Mais les creusets fabriqués de cette

façon sont rarement employés dans les laboratoires à cause de l'action que le carbone peut exercer sur les matières à fondre.

260. — Comme beaucoup de substances oxydées agissent chimiquement sur les creusets, et que bon nombre de métaux adhèrent fortement à leurs pâtes, qu'ils parviennent même à traverser par voie de capilarité, on enduit la paroi intérieure du creuset de charbon fin qui empêche l'adhérence des matières en fusion et qui les rend parfaitement imperméables aux matières fondues.

261. — Le creuset ainsi aménagé (fig. 67) porte le nom de creuset *brasqué*, et le charbon pulvérisé et humecté dont on tapisse ses parois porte le nom de *brasque*.

262. — Voici comment on brasque un creuset : après avoir passé au tamis de soie du charbon de bois bien cuit, bien trié et finement pulvérisé, on l'humecte avec un peu d'eau, de façon à produire une pâte jouissant d'une consistance suffisante pour se pelotonner sans adhérer au pilon de bois dont on se sert pour la pétrir.

Le creuset de terre réfractaire est brusquement plongé dans l'eau, pour l'en imbiber un peu et faire que, par l'absorption ainsi ralentie de l'humidité de la brasque, celle-ci fasse parfaitement corps avec la pâte même du creuset.

On introduit alors une première portion de brasque que l'on tasse avec le pilon dont nous avons parlé, jusqu'à ce que la couche soit devenue bien dure. Quand elle est jugée telle, on en raye la surface avec la pointe d'une lancette de fer (fig. 68), et on introduit une seconde portion de brasque, qu'on pilonne comme la première, et qu'on raye ensuite pour recevoir une troisième couche de brasque.

On continue à opérer de cette façon jusqu'à ce que le creuset soit rempli. On laisse ensuite durcir un peu, par évaporation, la masse de brasque, puis avec la lancette de fer on l'évide bien au centre, en formant une cavité conique à laquelle on donne à peu près la forme réduite du creuset primitif.

On lisse la paroi intérieure de cette cavité avec un tube de verre arrondi, ou mieux avec un manchon de cuivre façonné exprès pour cet usage.

263. — Nous insistons beaucoup sur l'importance de cette der-

nière manipulation, afin que le culot produit par la fusion soit bien nettement obtenu et ne présente ni aspérités ni cavités qui retiendraient du charbon et forceraient l'opérateur à un nettoyage difficile à exécuter.

264. — Dix millimètres environ d'épaisseur de brasque au fond du creuset, et 3 à 4 millimètres sur les parois, suffisent lorsque les substances fondues ne sont pas susceptibles de s'infiltrer dans le charbon et d'arriver aux parois du creuset. Dans le cas contraire, on donne à la brasque une beaucoup plus grande épaisseur. Le creuset brasqué peut se conserver assez longtemps avant de s'en servir.

265. — On fabrique aujourd'hui des creusets avec le graphite, ou carbone provenant des cornues à gaz, qui peuvent remplacer avantageusement les creusets brasqués.

FOURNEAUX ET LEURS USTENSILES.

266. — Les fourneaux sont employés pour opérer la fusion quand on traite des quantités un peu fortes de matières et particulièrement lorsqu'on a recours au creuset d'une capacité assez considérable.

267. — Cependant bien que certains des fourneaux dont nous allons parler n'aient pas exclusivement pour but l'opération de la fusion, nous profiterons de ce chapitre pour les décrire en suivant la distinction qu'admet M. Berthier, qui les partage en deux catégories :

1° Les fourneaux physiques dans lesquels le courant d'air s'établit par une simple aspiration naturelle.

2° Les fourneaux mécaniques, dans lesquels le courant d'air s'active sous une pression produite par une insufflation quelconque.

268. — Dans la construction de chacun de ces fourneaux on rencontre les trois éléments suivants qui sont communs à chacun d'eux :

Le *foyer* ou *cuve* qui n'est autre que *le laboratoire* du fourneau, c'est-à-dire l'espace dans lequel, sous l'action directe ou indirecte de la combustion du charbon, se produit la réaction chimique entre les matières mises en présence.

Il est séparé par la *grille* qui supporte le combustible, du *cendrier* qui sert à l'introduction de l'air sous la grille et à la réception des cendres du foyer; enfin la cheminée qui provoque le tirage et qui entraîne au dehors les produits de la combustion du charbon.

269.— Au nombre des fourneaux physiques nous comptons:

1° Les fourneaux d'évaporation ou de calcination.

2° Les fourneaux à réverbère.

3° Les fourneaux de Coupelle.

4° Les fourneaux à vent.

FOURNEAUX PHYSIQUES.

Fourneaux d'évaporation ou de calcination.

270.— Ce fourneau le plus simple de tous, est façonné en terre réfractaire et cerclé de bandelettes de tôle (fig. 69).

Il a la forme d'un cône tronqué, dont la base la plus petite sert de fond au cendrier.

En A se trouve la grille que nous conseillons de faire en fonte bien que, d'habitude, le commerce la fournisse en terre réfractaire. En B est l'ouverture du cendrier munie d'une porte ou tampon en terre ayant exactement le même profil; en C l'ouverture de la cuve du fourneau fermé par un tampon analogue.

271. — La représentation du creuset qui se trouve dans le fourneau fait comprendre la disposition que l'on donne à l'appareil quand il est en marche (fig. 70).

272. — On peut activer le feu du fourneau par l'addition d'une cheminée de tôle portant un manche de bois pour en permettre aisément le transport ou l'enlèvement.

273. — La figure 71 fait voir l'usage du même fourneau pour produire une évaporation du liquide contenu dans la bassine qui repose sur le triangle de fer maintenu sur la cuve du fourneau.

274. — Ces fourneaux d'évaporation ou de calcination ont leur cuve ou leur laboratoire fort restreint, et ne permettent par conséquent pas d'opérer sur des quantités un peu importantes de matières.

275. — Aussi préfère-t-on les fourneaux cylindriques à an-

neaux en terre réfractaire, cerclés de bandelettes de tôle comme le fourneau lui-même, que l'on ajoute à la cuve pour l'exhausser à volonté (fig. 72).

On termine par la cheminée portative en tôle (fig. 73), pourvu toutefois qu'il ne se dégage pas de l'appareil des vapeurs acides qui rongeraient en peu de temps la tôle dont elle est faite.

276. — Le combustible employé est le charbon de bois.

Fourneaux à réverbère.

277. — Comme les précédents, ces fourneaux (fig. 74) contiennent : un cendrier C séparé par une grille en fonte d'un laboratoire L, que surmonte un dôme D surbaissé pourvu d'une cheminée. L'objet de ce dôme ou *réverbère* est de réverbérer la chaleur dans l'intérieur du laboratoire L.

278. — Ces fourneaux sont de deux espèces suivant leurs usages.

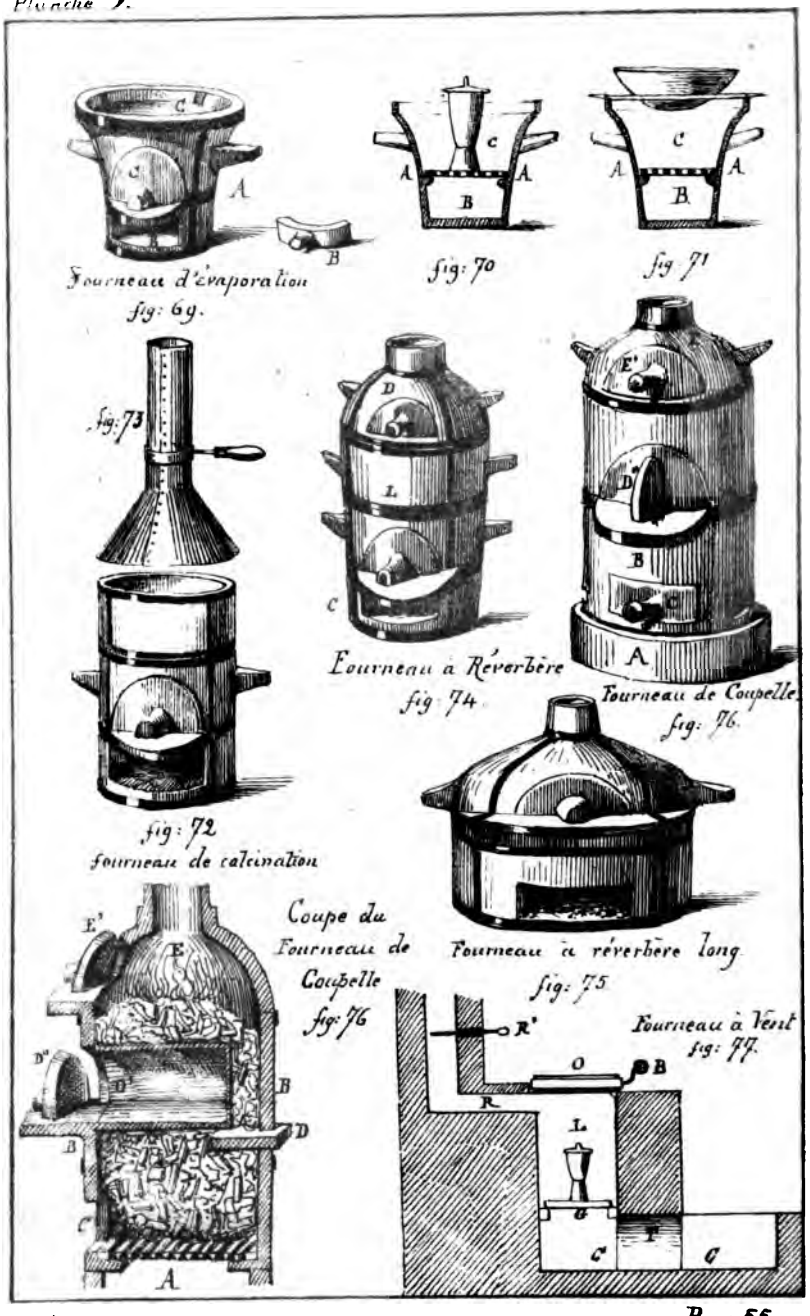
279. — Les uns (fig. 74) de forme cylindrique ont leurs laboratoires mobiles, c'est-à-dire que l'opérateur peut en augmenter ou en diminuer la hauteur, par l'addition ou la suppression de portions cylindriques analogues à celles dont nous avons parlé plus haut.

Seulement le dernier anneau qui termine le laboratoire de l'appareil, porte, comme le dôme, une échancrure destinée à ménager un espace circulaire qui donne passage aux cols des cornues à chauffer. Cet espace peut se boucher à volonté par un disque en terre réfractaire quand on n'opère qu'avec des creusets.

Toutes ces parties du fourneau doivent être consolidées par des bandelettes de tôle assujetties par des écrous; les hautes températures auxquelles elles sont exposées provoquent de telles contractions dans l'argile réfractaire que l'appareil se fendille et que, sans cette précaution, le fourneau est rapidement mis hors d'usage.

280. — Les autres (fig. 75) ont une forme rectangulaire à angles arrondis; ils sont moins élevés que les précédents et ne permettent aucun exhaussement de leur laboratoire. Les deux petits côtés du rectangle portent deux échancrures qui correspondent

Planche 9.


C
A
B
Fourneau d'evaporation
fig: 69.
c
A
A
B
fig: 70
C
A
A
B
fig 71
fig: 73
fig: 72
fourneau de calcination
D
L
C
Fourneau à Réverbère
fig 74
E'
B'
B
A
Fourneau de Coupelle
fig: 76.
Fourneau à réverbère long
fig: 75
E'
E
B'
O
B
D
B
C
A
Coupe du
Fourneau de
Coupelle
fig: 76
R'
O
B
R
L
G
C
F
C
Fourneau à Vent
fig: 77.

C. R.

à deux échancrures similaires ménagées dans le dôme pour livrer passage au tube de fer, de porcelaine, de grès ou de terre réfractaire que l'on désire chauffer. Sur la face antérieure du dôme, est ménagée une ouverture demi-circulaire munie d'un tampon à talon en terre réfractaire; c'est par cette ouverture que l'on introduit le combustible nécessaire à l'alimentation du foyer. On peut, comme dans le cas précédent, activer le tirage en ajoutant un tuyau en tôle ou en grès à la cheminée du dôme.

281. — C'est un mélange de charbon de bois et de coke qui alimente d'habitude ces fourneaux.

Fourneaux de coupelle.

282. — Ils ne sont qu'une variété des fourneaux à réverbère, dans lesquels le vaisseau qui renferme la matière à chauffer ou à fondre, est disposé de manière à n'être pas en contact avec le combustible (fig. 76).

283. — Bien qu'il tire son nom de l'exclusif emploi qu'on en fit pendant longtemps pour le traitement des matières aurifères et argentifères par la coupellation, nous devons dire que les avantages qu'offre ce fourneau pour toutes les manipulations qui ressortent des fusions ou des calcinations exécutées dans des creusets de porcelaine, d'argent ou de platine, ont fait du fourneau de coupelle, un des appareils les plus généralement employés.

284. — Le cendrier *A* pourvu d'une porte *C* qui sert à l'introduction de l'air et à l'enlèvement des cendres du foyer, reçoit, dans une rainure qui y est ménagée, le corps ou la cuve du fourneau B.

Celle-ci est munie d'uue grille à sa partie inférieure, et de plusieurs ouvertures latérales pratiquées à la hauteur de cette grille et dotées chacune de leur tampon à talon.

A la moitié environ de la hauteur de cette cuve est pratiquée une ouverture demi-circulaire D' destinée à l'introduction de la *moufle*, véritable laboratoire, sous forme de berceau cylindrique, en terre réfractaire, fermé à une extrémité, ayant une base rectangulaire oblongue qui s'appuie en arrière, sur un tampon en terre réfractaire D fixé à la cuve, et en avant, sur le bord d'une petite plate-forme, appelée *mentonnière*.

Sur cette plate-forme, on peut faire glisser à volonté, la porte de la mouffle D'', afin de permettre ou d'empêcher l'accès de l'air dans l'intérieur de la mouffle.

La cuve est couverte, comme pour les fourneaux précédents du dôme E dans lequel on a pratiqué la porte E' pour l'introduction du combustible.

L'extrémité supérieure du dôme reçoit une cheminée en terre réfractaire qui communique par un tuyau en tôle à la grande cheminée du laboratoire afin d'activer suffisamment le courant d'air dans l'intérieur de l'appareil.

285. — Ce fourneau, appelé à supporter de hautes températures, est entièrement cerclé de bandes de fer serrées par des écrous.

286. — C'est dans l'intérieur de la mouffle qu'on dépose les creusets, les vases en porcelaine, en platine, en argent, ou en terre d'os (comme les coupelles) pour les porter à une température élevée, tout en les protégeant du contact du combustible.

287. — Les mouffles sont fabriquées avec le même mélange réfractaire que les creusets, afin de pouvoir résister aux alternatives de température sans se fêler.

La paroi du fond et les parois latérales sont percées de deux ou trois fentes horizontales, pour établir le courant d'air qui doit traverser l'intérieur de la mouffle dans certaines opérations déterminées, dont nous parlerons au chapitre VII en traitant de l'élimination.

288. — Il faut que la sole de la mouffle soit bien horizontale pour que les creusets, les coupelles etc., puissent être d'aplomb; il est aussi nécessaire, en adaptant la mouffle dans la cuve du fourneau, de veiller à ce que les jointures ne soient pas assez fortes pour permettre l'introduction dans son intérieur des flammèches ou des corps étrangers.

289. — La cause la plus sérieuse de détérioration de ces appareils, dérive du renouvellement constant de l'air qui refroidit la mouffle et en provoque la destruction assez rapide.

290. — Aussi est-il prudent de ne laisser la mouffle ouverte que partiellement, afin d'éviter les alternatives de chaud et de froid, qui engendrent les dilatations et les contractions les plus nuisibles, et qui entrainent toujours une dépense plus considérable de combustible.

291. — C'est pour remédier à ces inconvénients que M. Schwartz, a imaginé un système de mouffles à double fond et à double paroi, où l'air s'échauffait avant de rentrer dans le fourneau. Mais la complication de l'appareil en a considérablement élevé le prix, et cette dernière cause en a fait rejeter l'emploi.

292. — Le combustible qui sert à chauffer le fourneau de coupelle est un mélange de charbon de bois et de coke en menus morceaux.

Fourneaux à vent.

293. — Le fourneau à vent n'est pas comme les précédents transportable dans un endroit quelconque du laboratoire.

Il est fixe et établi à demeure en une maçonnerie de briques réfractaires réunies par un mortier réfractaire (fig. 77).

Adossé à un mur épais, il est d'ordinaire en communication avec une cheminée d'appel qui s'élève très-haut et qui force le courant d'air qu'on amène de l'extérieur du laboratoire si possible, à passer rapidement dans le fourneau et à produire l'effet d'un vent permanent qui soufflerait sur le foyer.

Il est aisé de comprendre que, par une semblable disposition, on puisse obtenir une température très élevée et la soutenir pendant assez longtemps.

294.—A cet effet, la grille G du fourneau (fig. 77) est composée de barreaux mobiles pour leur permettre d'obéir à l'énorme dilatation qui se produit, et pour pouvoir être remplacés facilement, quand ils sont mis au rebut.

Le cendrier C en contrebas du sol du laboratoire, est en communication avec l'air extérieur, par des tuyaux ou des canaux de maçonnerie T.

La cuve du fourneau L à section rectangulaire a son orifice en O. On le ferme pendant l'opération, au moyen d'un couvercle formé d'une large brique en terre réfractaire encastrée dans un châssis de fer à menotte B.

La cuve, ou laboratoire du fourneau, est mis en relation avec la cheminée dont nous avons parlé, par un canal dit *rampant* R.

Un registre R' consistant en une plaque de fer battu maintenu par deux coulisses de fer, permet d'augmenter ou de diminuer

à volonté le courant d'air venant de l'extérieur et réglant la combustion du charbon.

295. — Le fourneau à vent est plus spécialement employé pour la réduction des oxydes qui demande une température élevée et soutenue pendant un temps assez long.

Les réductions s'y pratiquent au moyen des creusets brasqués dont nous avons parlé au n° 261.

Le combustible que l'on y emploie est le coke en fragments de la grosseur d'un œuf.

FOURNEAUX MÉCANIQUES.

296. — On range parmi ceux-ci les fourneaux de forge où la chaleur est augmentée par l'action d'un fort soufflet à double effet.

297. — Le plus simple (fig. 78) se compose d'un fourneau carré en briques réfractaires n'ayant pas de grille, et portant au niveau de la tôle ou du fond du fourneau, une ouverture O où pénètre la tuyère T du soufflet qui envoie le vent pour activer la combustion du charbon.

Cet appareil, incomplet dans sa construction, ne peut arriver à chauffer d'une manière uniforme le creuset qui y est contenu puisque le vent n'arrive que d'un seul côté.

298. — Mitscherlich a modifié cette forge en faisant arriver l'air par des ouvertures qui sont disposées sur le pourtour de la cuve du fourneau.

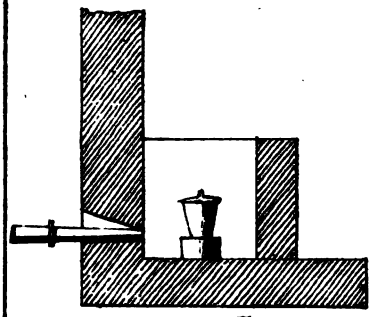
L'appareil (fig 79) se compose de deux enveloppes circulaires en tôle T et T' s'emboîtant l'une dans l'autre en ménageant entre elles un vide V qui sert de réservoir pour le vent lancé par l'action du soufflet double.

Sur le pourtour intérieur de l'enveloppe T, on maçonne avec de petites briques un revêtement réfractaire recouvert d'argile réfractaire pour résister à la vive chaleur produite par ce fourneau.

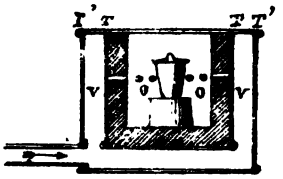
Ce revêtement ménage une série d'ouvertures O disposées sur la circonférence, et traversées par l'air injecté.

Au dire de son inventeur, ce fourneau produit des températures que les meilleures terres réfractaires ne peuvent supporter.

Planche 10.

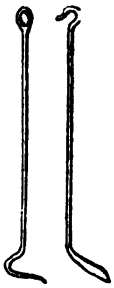


Fourneau de Forge.
fig: 78.

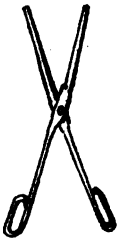


Forge de Mitscherlich
fig: 79.

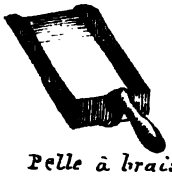
fromages.
fig: 80



ringards
fig: 81 – 82



Pince à Charbon
fig: 83.



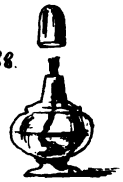
Pelle à braise
fig: 84.

fig: 85

fig: 86

Pinces à creusets.

fig: 88.



Lampe à alcool.

Cheminée pour envelopper le creuset.

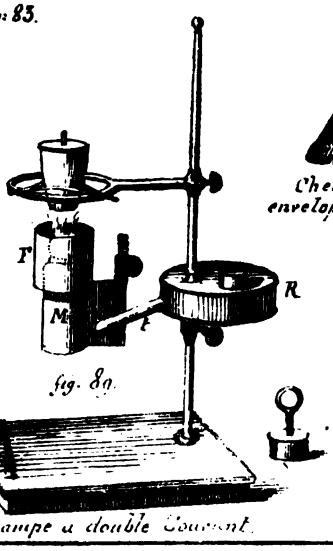
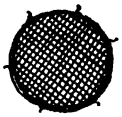


fig. 89.

Lampe à double Courant.

fig: 90

triangle en fil de platine



Disque en toile métallique.

USTENSILES ACCESSOIRES.

299. — Le creuset n'est pas assis directement sur la grille ou sur la tôle du fourneau, parce que la partie inférieure où se réunissent les matières fondues éprouverait un refroidissement nuisible, sous l'action du courant d'air qui arrive par le cendrier.

On l'élève sur un support en argile réfractaire (fig. 80) appelé *fromage* ayant une hauteur moyenne de 6 à 8 centimètres et sur lequel on le maintient au moyen d'un mortier d'argile réfractaire et de sable.

300. — Les outils employés pour desservir les fourneaux sont les suivants :

Les *ringards* à crochets (fig. 81) ou droits (fig. 82) qui servent à nettoyer les grilles et à aider la descente du combustible dans la cuve du fourneau.

Les pinces à charbon (fig. 83) et la pelle à braise (fig. 84) employées pour le transport du charbon incandescent.

Les pinces à creusets, droites (fig. 85) ou courbes (fig. 86) avec lesquelles on introduit les creusets dans le fourneau, ou on les en retire.

Enfin le masque de bois (fig. 87) que l'opérateur tient de la main gauche pour se garantir le visage contre la réverbération de la chaleur, et qui porte au centre une ouverture pourvue d'un verre bleu-foncé pour atténuer la violence des rayons calorifiques.

LAMPES A ALCOOL. — LAMPES ET FOURNEAUX A GAZ.

301. — Chaque fois que l'opération de la fusion n'est à faire que sur de petites quantités de matières, on se sert de lampes.

Les premières qui furent en usage, et auxquelles on a encore recours aujourd'hui, sont les lampes à alcool. Mais depuis qu'il est possible d'utiliser le gaz dans les appareils de chauffage, on a préférablement cherché à généraliser l'emploi des lampes à gaz.

Lampes à alcool.

302. — Les lampes à alcool sont dites à *simple courant* (fig. 88) quand elles se composent simplement d'une mèche en coton cardé, plongeant dans un réservoir qui contient de l'alcool.

La combustion de l'alcool à l'air libre produit une flamme dont la chaleur ne peut suffire que pour de petites expériences.

303. — La lampe à *double courant* (fig. 89), imaginée par Berzelius se compose d'un réservoir R à alcool mis en communication indirecte avec un porte mèche circulaire M par un tube étroit *t*. Le porte mèche est garni d'une crémaillère pour élever ou abaisser la mèche à volonté, et pourvu d'une rainure dans laquelle s'adapte un patin maintenant une cheminée de tôle, dont l'adjonction active l'introduction de l'air sur la flamme.

L'air en effet, en pénétrant au centre de la mèche et en l'enveloppant par sa périphérie, occasionne deux courants dont l'ascension développe une combustion complète des carbures hydriques de l'alcool, et partant une forte élévation de température.

La lampe est mobile sur une tige verticale de fer ou de laiton. La même tige porte un ou plusieurs anneaux en laiton qui servent à supporter soit des capsules, soit de petits triangles en fil de fer ou en fil de platine (fig. 90) qui maintiennent les creusets, de porcelaine, d'argent ou de platine qu'on veut porter au rouge et dont on conserve la forte chaleur par une seconde cheminée F.

Enfin, quand on veut chauffer des matras ou des vases de Berlin, on les pose sur une toile métallique adaptée sur l'anneau de laiton.

304. — La lampe de Berzelius que nous venons de décrire, laisse le niveau de l'alcool du réservoir sur la même horizontale que l'extrémité de la mèche, où s'opère la combustion ; en sorte qu'au fur et à mesure que celle-ci s'opère le liquide n'arrive plus en quantité suffisante pour alimenter activement la flamme.

Pour cette raison on a remplacé le réservoir de cette lampe, par un flacon (fig. 91) d'une assez forte capacité portant deux tubulures ; l'une supérieure E sert à l'introduction de l'alcool et porte un bouchon traversé par un tube EF ouvert aux deux bouts; l'autre inférieure G, est pourvue d'un tube horizontal armé d'un robinet R et met en communication le flacon et le porte mèche.

L'appareil est organisé de façon à ce que l'extrémité inférieure F du tube EF soit au niveau de la mèche M, pendant que le robinet R régularise l'arrivée de l'alcool dans le porte mèche.

Le porte mèche est armé, comme dans la lampe précédente, d'une crémaillère pour remonter ou abaisser la mèche à volonté, et d'une cheminée à rainures pour recevoir les bouts des triangles qui supportent les creusets à chauffer.

Cette lampe qui donne une grande régularité à la combustion peut produire une chaleur intense. On peut même, en introduisant dans le tube intérieur de la mèche, le bec d'un chalumeau activé par un soufflet, en augmenter encore l'effet calorifique et arriver à chauffer un creuset au rouge blanc pour y produire la fusion des silicates et des phosphates alcalins.

Lampes et fourneaux à gaz.

305. — Le chauffage à l'aide de la combustion du gaz prend de jour en jour un développement plus grand dans les laboratoires, dans l'industrie et dans l'économie domestique.

La substitution du gaz au charbon est un progrès réel surtout pour ce qui concerne les manipulations chimiques.

Il est en effet facile avec le gaz d'obtenir une température élevée en même temps que constante, tout en produisant une grande économie de temps et de combustible ; à ces avantages déjà sérieux ajoutons celui de supprimer la manœuvre d'entretien du feu qui permet d'éviter l'inconvénient habituel du chauffage au charbon, c'est-à-dire la production désagréable de poussière et de vapeurs qui vicient l'atmosphère du laboratoire, quelque précaution que l'on prenne pour s'en débarrasser.

C'est à M. Bünsen que l'on doit la première modification apportée au mode de combustion du gaz quand on l'applique au chauffage.

Utilisé jusqu'alors exclusivement pour l'éclairage, le gaz était brûlé de façon à conserver libre dans la flamme une quantité de carbone assez considérable, par l'incandescence duquel on augmentait le pouvoir éclairant des gaz comburés.

L'introduction d'une quantité d'oxygène nouvelle pour provoquer la combustion complète de ce carbone en excès, était donc le perfectionnement qu'il fallait amener pour produire une flamme non plus très éclairante, mais très calorifique.

306. Voici comment M. Bünsen réalisa cette combinaison.

Le gaz arrive par un bec à pied B (fig. 92) perçé d'une ouverture fendillée en forme d'étoile à trois rayons; sur le pied se trouve fixé un tube cylindrique T de 10 centimètres environ de hauteur et de 1 centimètre de diamètre ; ce tube enveloppe le bec d'arrivée du gaz et est ouvert à sa partie supérieure pendant qu'il porte au bas plusieurs ouvertures latérales O percées un peu en-dessous de l'orifice du bec B.

Quand on met cet appareil en commuication avec la prise de gaz G, l'hydrogène carboné sortant du bec, pénètre dans le tube, monte et s'échappe au sommet où on peut l'enflammer.

Mais dans son mouvement ascensionnel le gaz a entraîné avec lui une certaine proportion d'air qui s'est introduite dans le tube par les ouvertures latérales O. — L'hydrogène et l'air se sont mélangés dans le tube, de sorte qu'il s'échappe de ce dernier, un mélange de gaz qui brûle avec une flamme bleue peu lumineuse mais très-chaude.

Lorsque l'opérateur désire rendre à la flamme son pouvoir éclairant, il diminue l'arrivée de l'air, en fesant manœuvrer circulairement une bague V ayant les mêmes ouvertures que celles du tube sur lequel elle glisse, et pouvant obstruer par les parties pleines qu'on amène sur les vides jusqu'à la totalité de ces appels d'air.

307. — Les lampes à gaz sont faites d'un seul de ces becs ou de plusieurs becs réunis. (Fig. 93.)

C'est du reste sur la disposition que nous venons de décrire que repose la construction de la plupart des fourneaux à gaz. Tous ces appareils en effet sont organisés pour brûler un mélange d'hydrogène et d'air atmosphérique, et c'est la force ascensionnelle du gaz qui opère seule le mélange.

308. — Parmi les fourneaux à gaz, on peut distinguer les suivants :

1° Le fourneau rond à toile métallique.

2° Le fourneau à couronne.

3° Le fourneau à becs Bünsen.

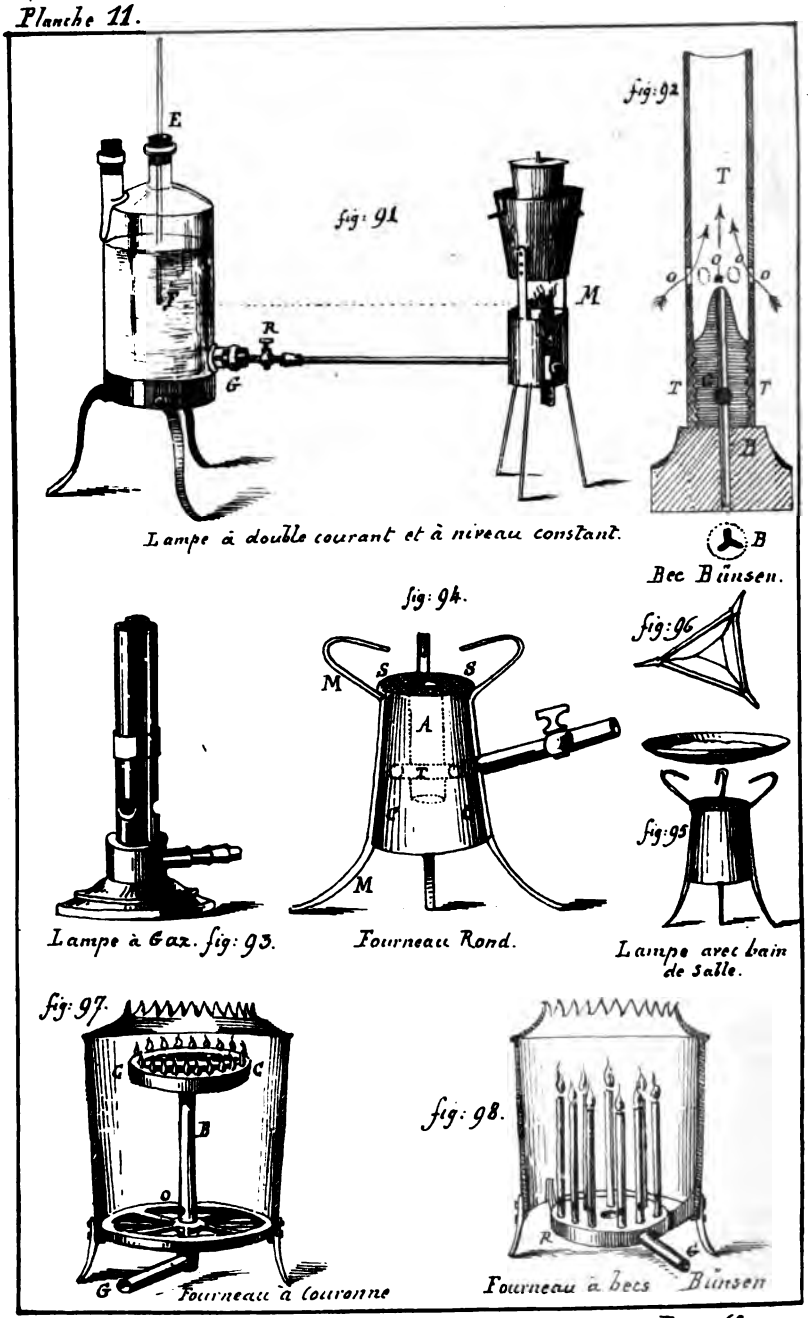
4° Le fourneau à tube.

5° Le fourneau de coupelle.

6° Le fourneau *Perrot*.

7° Le fourneau *Schloessing* pour la fusion à de hautes températures.

Planche 11.



Lampe à double courant et à niveau constant.

Bec Bünsen.

Lampe à Gaz. fig: 93.

Fourneau Rond.

Lampe avec bain de Salle.

Fourneau à Couronne

Fourneau à becs Bünsen

Fourneau rond à toile métallique.

309. — Ce fourneau (fig. 94) brûle le gaz mélangé d'air atmosphérique. Le gaz pénètre dans un tuyau circulaire T percé de trous à sa périphérie supérieure, et enveloppé par un cône en tôle C, fermé à la partie supérieure S par une rondelle en toile métallique qui porte à son milieu un tube A cylindrique en tôle ou en laiton, passant au milieu du tuyau abducteur du gaz.

L'hydrogène à son arrivée dans le cône en tôle, monte au sommet du fourneau, traverse la toile métallique après s'être mélangé à l'air, et se répand au dehors où il peut être enflammé. Dans son ascension, il entraîne avec lui l'air qui a pénétré par l'extrémité inférieure du fourneau, et comme une nouvelle portion d'air arrive par le tube central A au milieu de la flamme elle-même, on obtient une combustion complète des particules gazeuses qui engendre une large flamme, dont la chaleur conserve avec son intensité une grande régularité.

La toile métallique s'oxyde un peu il est vrai, mais on la remplace aisément.

Enfin sur le pourtour du cône enveloppant en tôle, sont rivés trois pieds M qui se terminent en crochets, à l'extrémité supérieure de la lampe, et qui servent à recevoir soit des bassines ou des capsules pour les évaporations, soit des calottes hémisphériques en tôle (fig. 95) contenant du sable et formant d'excellents bains de sable pour toutes les opérations d'évaporation douce, de cristallisation ou de sublimation, soit enfin, des triangles confectionnés comme nous l'avons dit plus haut au n° 245, pour supporter des creusets et des cheminées (fig. 96) pour des calcinations ou des fusions.

Ces fourneaux ronds à toile métallique sont d'un usage continuel dans les laboratoires pourvus du gaz comme source de chaleur.

Fourneau à couronne.

310. — Ce fourneau se compose d'un bec Bünsen B de fortes dimensions (fig. 97), terminé à sa partie supérieure par une couronne creuse C en fonte percée de 12, 17 ou 23 petits trous suivant la dimension du fourneau. Le gaz pénètre par l'ajutage G dans le tube B où il se mélange avec l'air atmosphérique

amené par les ouvertures O, monte dans la couronne C et en sort par les petits orifices capillaires où il est enflammé. On obtient ainsi un foyer composé d'un grand nombre de petites flammes, par conséquent très-étendu, mais peu intense. Un fourneau en tôle enveloppe complètement le bec, pour soustraire la flamme à l'agitation et au rayonnement de l'air extérieur.

Ce que nous venons de dire du pouvoir calorifique de ce fourneau, dénote qu'il ne convient bien que pour des opérations qui exigent une température moyenne et régulière, comme les grandes évaporations et les cristallisations.

Fourneau à bec Bünsen,

311. — Il est composé d'une série de becs Bünsen (fig. 98) disposés circulairement les uns à côté des autres, sur un réservoir en fonte *R* alimenté par la prise de gaz *G*. Comme dans le cas précédent, un fourneau de tôle enveloppe complètement l'appareil.

Ces fourneaux sont à 7, 9 ou 12 tubes, qui dégagent une température très-élevée et qui permettent d'utiliser cet appareil pour des calcinations assez considérables.

Fourneau à tube.

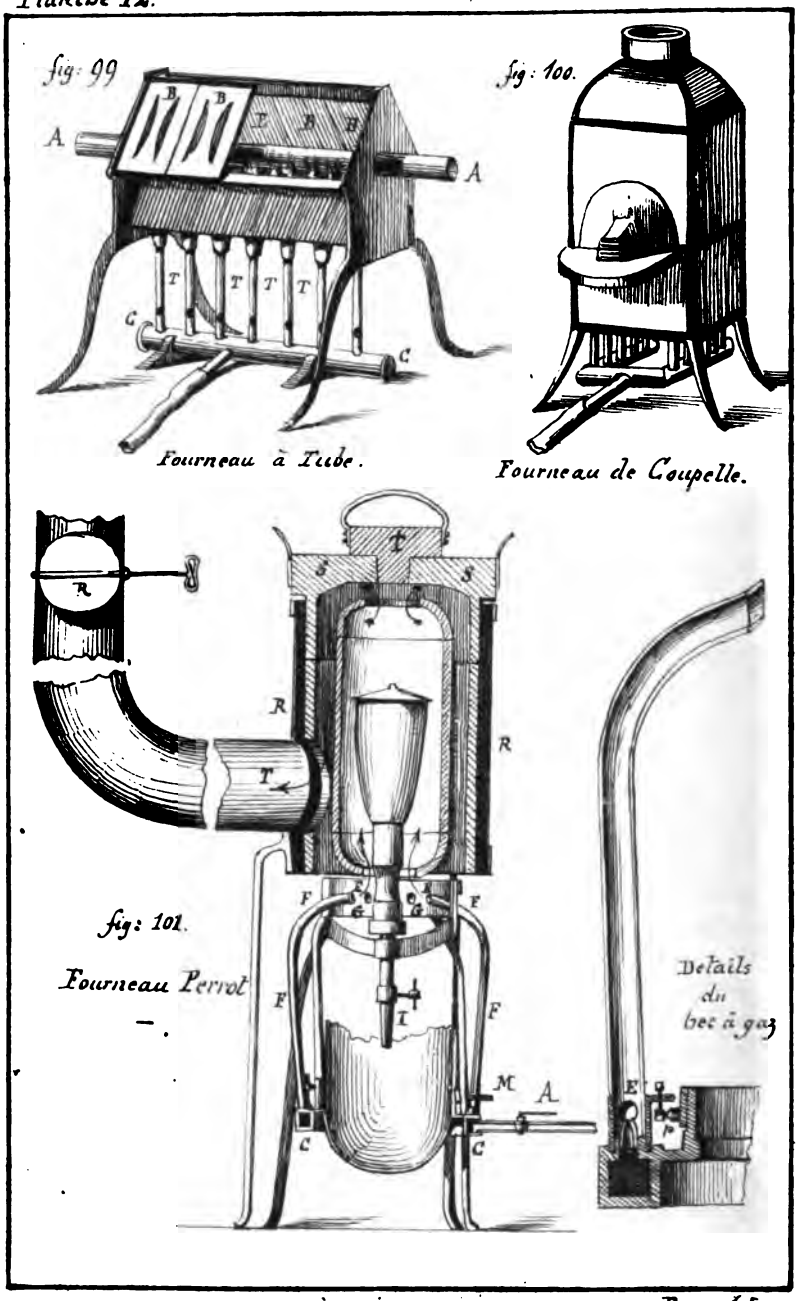
312. — Le fourneau à tube remplace le fourneau long à réverbère dont nous avons parlé au n° 280. Il doit donner une flamme longue, capable de chauffer au rouge une surface étroite comme l'est celle d'un tube de terre, de verre, de fer, ou de porcelaine.

On atteint ce résultat en réunissant les uns à côté des autres, plusieurs tubes de Bünsen T (fig. 99) dont les becs sont un peu aplatis pour rétrécir les flammes, et suffisamment rapprochés pour que ces dernières se confondent.

Tous ces becs sont fixés sur un cylindre réservoir C sur lequel est greffé le tuyau d'ajustage qui amène le gaz, de sorte qu'ils sont alimentés tous par une même prise.

Pour soustraire l'appareil aux déperditions de chaleur provenant du rayonnement et des agitations de l'air ambiant, le

Planche 12.



Fourneau à Tube.

Fourneau de Coupelle.

fig: 101.

Fourneau Perrot

tube *A* et les orifices des becs sont enveloppés par une forme en tôle dont les deux parois latérales supérieures sont fermées par des briquettes B de terre réfractaire juxtaposées. On peut soulever l'une ou l'autre de ces briquettes pour suivre la marche de l'opération.

Fourneau de Coupelle.

313. — Le fourneau de Coupelle (fig. 100) est établi sur les mêmes principes que celui chauffé au charbon de bois que nous avons détaillé plus haut. La seule modification consiste dans la diminution de l'espace libre qui entoure la mouffle devenue nécessaire par suite du remplacement du charbon, par la flamme du gaz.

Fourneau Perrot.

314. — L'appareil de M. Perrot (fig. 101) se compose de deux parties bien distinctes : la portion inférieure au foyer et la portion supérieure ou le laboratoire de fusion.

Le foyer est construit sur les principes analogues à ceux dont nous avons parlé dans le fourneau à bec Bünsen, n° 311.

Le gaz arrive en *A* pour se répandre dans un anneau creux en fonte *C* portant sur son pourtour une série de becs *F* également espacés les uns des autres, et terminés par une courbure qui réunit les orifices en un anneau *GGG* où se produit la combustion du gaz, suivant les principes que nous avons exposés au n° 306, en amenant un volume d'air réglé par les ouvertures *E* des tubes.

Mais comme ce réglage demandait une parfaite concordance et une extrême régularité pour chaque tube, M. Perrot a imaginé de poser sur la couronne en fonte *C*, un anneau glissant à frottement circulaire, pourvu d'un manche *M* qui sert à le mettre en mouvement. De petits talons saillants *p* fixés sur cet anneau, en face de chaque tube, frappent contre des talons attachés aux petits manchons obturateurs des trous ou ouvertures *E*.

En faisant mouvoir le manche M de l'anneau, on ouvre et l'on ferme simultanément, et d'une quantité égale, toutes les ouvertures E. C'est donc sur tous les becs que cette manœuvre pro-

duit soit une augmentation soit une diminution de combustion de gaz.

Le foyer est porté sur des pieds en fonte, auxquels sont attachés une enveloppe de tôle pour le préserver des agitations de l'air, et un étrier de fonte qui porte à son centre une tige I sur laquelle on fixe le fromage destiné à supporter le creuset.

Le laboratoire de fusion se compose d'un premier manchon vertical en terre réfractaire terminé par deux ouvertures, l'une au-dessous, pour laisser passage à la flamme du foyer, l'autre au-dessus pour permettre à la même flamme de s'échapper et de se rendre vers la cheminée, après avoir toutefois traversé une chambre vide ménagée par un second manchon R qui enveloppe le premier et qui est en communication avec la cheminée T.

Un registre R sert à régler le tirage, et un couvercle S percé d'un regard *t*, tous deux en produits réfractaires, complètent cette portion de l'appareil qui repose également sur des pieds en fer.

La disposition que nous venons de décrire laisse chaque flamme du foyer pénétrer dans le fourneau sans se confondre avec sa voisine, de telle sorte qu'elle est enveloppée de toutes parts par l'air qui pénètre en même temps qu'elle, de façon à amener la complète combustion du gaz. Le régulateur M des orifices *E* permet à son tour, de ne pas laisser pénétrer plus d'air qu'il n'en faut pour la combustion, car sans cela, le laboratoire se refroidirait.

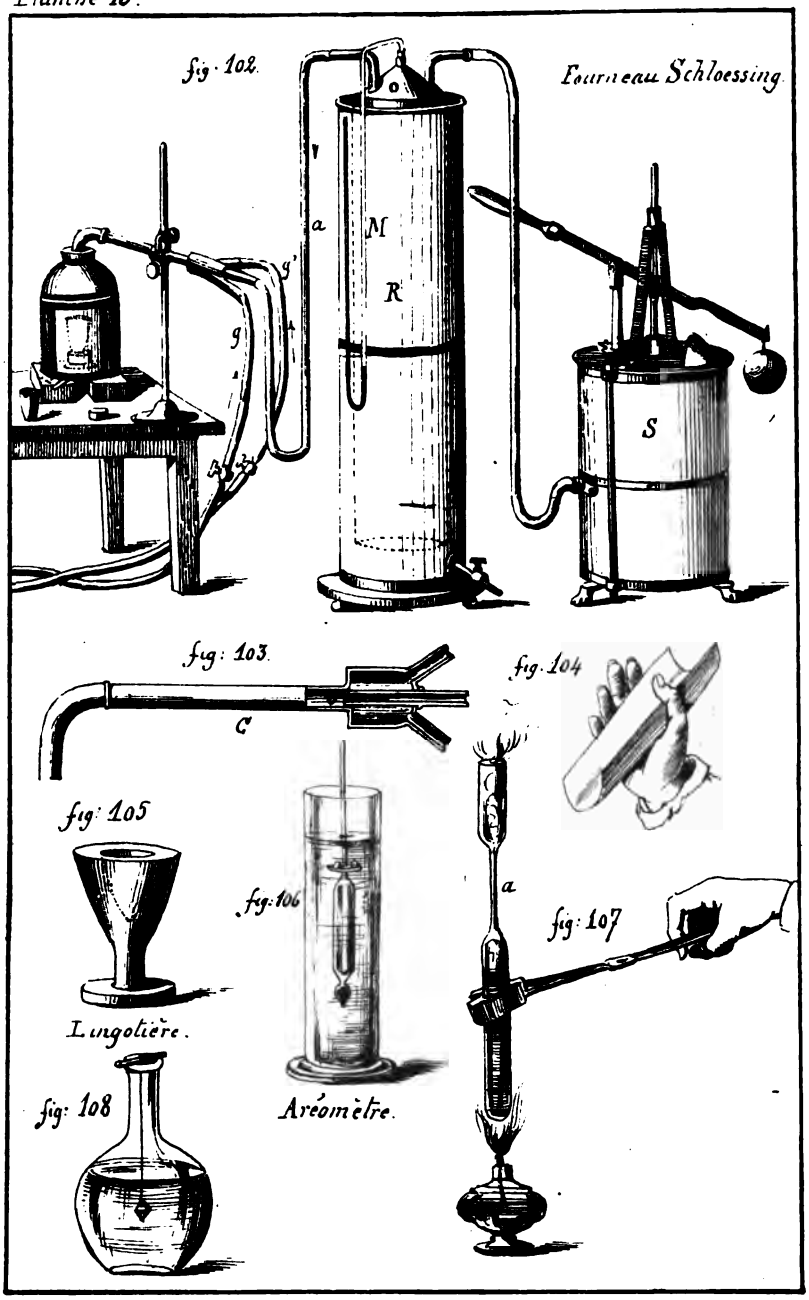
On peut, à l'aide de cet appareil, fondre dans les creusets, de l'or, du cuivre, de la fonte de fer, etc., etc., sans recourir à l'emploi d'une soufflerie et avec la pression ordinaire du gaz dans les conduits. Le tirage n'exige que 2 ou 3 mètres de tuyaux de cheminée.

Fourneau Schloessing.

315. — M. Schloessing a imaginé un fourneau à gaz qu'on pourrait surnommer *forge à gaz* et qui permet d'obtenir des températures très-élevées par la combustion du gaz d'éclairage mélangé à l'air sous une pression manométrique de trois centimètres d'eau environ (voir fig. 102).

Au moyen d'une soufflerie S, on emplit d'air le réservoir régu-

Planche 13.



C.R

lateur R portant une cloche *o*. Ce régulateur est muni d'un manomètre à eau M qui indique la pression à obtenir.

L'air comprimé sort par le tube *a* et vient se rendre dans un bec à trois orifices, en passant par l'orifice du milieu, tandis que par les deux orifices latéraux *g* et *g'* on fait arriver le gaz d'éclairage. Le mélange du gaz et de l'air atmosphérique comprimé s'effectue en *o* (voir fig. 103) et arrive dans un seul et même tube *C* à l'extrémité duquel on l'enflamme. Or cette extrémité pénètre par l'ouverture supérieure d'un petit fourneau de calcination en terre réfractaire dans lequel le creuset est installé, sur son fromage.

La combustion du jet enflammé entretenue par le courant d'air comprimé, force la flamme à envelopper entièrement le creuset et à s'échapper par le bas du manchon du fourneau. Aussi celui-ci n'a-t-il pas de fond.

Le seul point délicat pour la bonne marche de cet appareil, est de régler exactement le débit du gaz d'éclairage et celui de l'air comprimé pour obtenir une combustion complète qui produit le maximum de température.

C'est au moyen de robinets que cette distribution normale s'obtient, et pour se guider dans l'aménagement des ouvertures, on fait arriver la flamme sur une lame de cuivre qui noircit par oxydation, si elle contient trop d'oxygène, et qui redevient brillante, par une réduction de l'oxyde, sous une augmentation d'émission du gaz.

On peut avec le fourneau Schloessing fondre facilement 100 grammes de fer au bout de 20 minutes de feu.

On y obtient également la fusion du platine qui exigeait autrefois l'emploi du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

FUSION PROPREMENT DITE.

316. — Il nous reste à indiquer la manière d'opérer la fusion, et les précautions à prendre pour conduire à bien l'opération.

Après avoir tenu compte de la nature du corps ou des corps qu'il s'agit de soumettre à la fusion, il faut choisir un creuset qui ne soit pas corrodé par l'opération, et qui résiste aux modifications que celle-ci fera éprouver à la matière fondue.

Ainsi, il ne suffit pas de choisir un creuset d'une capacité suffisante pour contenir exactement la matière avant la fusion, il faut encore veiller à ce qu'il soit assez grand pour éviter toute déperdition, si la fusion amenait un boursouflement de la substance, et à ce que la matière du creuset puisse supporter la température qui a été reconnue nécessaire.

317. — Une fois le creuset choisi on y introduit la matière à fondre, en disposant celle-ci sur un morceau de papier glacé, et fesant, de ce papier contourné dans la main droite (fig. 104) l'objet d'un conduit qu'on dirige à son gré, et le long duquel glisse la matière pour entrer dans le creuset.

S'il reste un peu de substance adhérente au papier, on la fait glisser avec un pinceau de martre qu'on promène légèrement sur le papier glacé.

318. — Quand tout est introduit, on tasse la matière par quelques coups secs appliqués au fond du creuset sur une table, puis on adapte le couvercle et on introduit l'appareil dans le fourneau choisi en ayant soin de le poser sur un fromage de hauteur convenable. (Voir n° 299.)

L'opérateur donne alors le feu; il prend garde de chauffer avec ménagement au début, toute substance qui peut se boursoufler.

319. — S'il chauffe avec les fourneaux ordinaires il règle, répartit et active la combustion en se servant des appareils dont nous avons parlé au n° 300, et n'emploie comme combustible que du charbon de bois en morceaux de 5 à 6 centimètres de largeur et du coke de 3 à 4 centimètres de diamètre. Il évite le poussier de charbon qui empêche la circulation de l'air dans le foyer, et les *fumerons* qui dégagent une fumée désagréable.

320. — S'il chauffe avec les fourneaux à gaz, il veille à garantir l'émission bien mesurée du gaz et de l'air, pour produire le maximum de température.

321. — Lorsque la fusion est complète, il laisse tomber le feu, et retire le creuset encore chaud, s'il doit couler la matière fondue, dans une lingotière; sinon il ne l'enlève qu'après refroidissement.

322. — Ces lingotières sont souvent des cônes renversés (voir fig. 105) en acier poli qu'on a soin de frotter intérieurement avec

un peu d'huile grasse, avant d'y couler la substance liquéfiée pour éviter l'adhérence aux parois.

323. — Si l'opérateur doit faire usage d'un creuset brasqué, il faut, après l'introduction et le tassage de la substance, recouvrir cette dernière avec un peu de brasque (n° 264) que l'on comprime avec le pouce, puis poser le couvercle sur le creuset et l'y attacher avec un peu d'argile grasse réfractaire additionnée de sable. On peut même se servir de la même pâte plastique pour maintenir le creuset sur son fromage, quand on redoute que les charges de combustible fassent dévier le creuset de sa position primitive.

324. — S'il s'agit d'opérer avec les creusets de platine, d'argent ou de porcelaine, et que l'on n'ait à traiter que des quantités relativement minimes de substances, on se sert alors du fourneau de coupelle ordinaire ou du fourneau de coupelle au gaz; on peut aussi recourir aux lampes à alcool à double courant et aux fourneaux à gaz à toile métallique.

DIFFÉRENTES ESPÈCES DE FUSION.

325. — Les substances mises en fusion présentent des aspects variables. Les unes restent, après liquéfaction, très-fluides, comme l'étain, le zinc ou le sel marin.

Les autres conservent toujours l'apparence d'une masse malléable et visqueuse comme le verre, ou silicate de soude, le borax et le sucre. Il arrive même que si l'on plonge dans une masse de verre fondu une baguette de fer on attire à soi un fil qui peut s'étirer en long filament. Ces dernières, en raison de leur malléabilité, peuvent même être moulées ; témoin les verres moulés et les sucres d'orge.

326. — Il existe même des matières qui présentent successivement l'état fluide et l'état visqueux, quand elles sont soumises à l'action de la fusion. Le soufre en est un exemple ; fluide dès l'abord, quand on commence à le chauffer, il ne tarde pas à s'épaissir, et à devenir bientôt assez visqueux que pour pouvoir être étiré en fils.

REFROIDISSEMENT.

327. — Par refroidissement la substance fondue, de liquide qu'elle était redevient solide. Ce retour à la solidité modifie par-

fois la texture primitive de la matière et d'autres fois ne lui fait subir aucun changement. Ainsi le zinc fondu qui a repris par refroidissement l'état solide qu'il avait avant sa fusion, n'a rien de modifié dans sa structure ni dans ses propriétés physiques.

Mais si nous fesons fondre du bismuth et que nous retirons du feu le métal en fusion pour l'abandonner au refroidissement, il ne tarde pas à se former sur la surface du bain une croûte métallique.

Si nous perçons cette croûte avec une tige en fer rougie au feu, que nous déversions le métal resté liquide par la fusion, et qu'enfin nous coupions le restant de la croûte solidifiée, nous trouverons le fond du culot métallique tapissé de petits cubes échaffaudés les uns sur les autres, et présentant les plus brillantes couleurs alliées aux plus belles cristallisations.

Le bismuth a donc, sous l'impression d'un refroidissement, lent opéré après fusion, gagné une propriété nouvelle qui est celle d'engendrer la forme cristalline.

328. — Le soufre fondu et refroidi dans les conditions analogues, donne un fouillis de cristaux prismatiques d'un aspect très-remarquable.

329. — Mais on peut refroidir brusquement la matière fondue et modifier encore son état.

Si nous fesons tomber dans une terrine pleine d'eau, du zinc fondu, le métal se réduit en grenailles ou en larmes (voir au n° 54). Il n'a acquis par ce fait aucune propriété nouvelle.

330. — Mais si nous chauffons une lame d'acier non trempée, et si nous la plongeons rapidement dans l'eau froide, de souple et d'élastique qu'elle était, elle sera devenue cassante, et la moindre inflexion la fera se briser comme le verre. Ses propriétés se seront donc bien modifiées, et c'est même sur l'application de ces dernières, que la coutellerie fine a pu mettre à profit l'emploi des aciers trempés.

331. — Le verre fondu projeté dans l'eau froide, produit les *larmes bataviques* qui explosent lorsqu'on en brise la pointe, et qui laissent après explosion une poudre de verre, presqu'impalpable. Le verre a donc acquis une fragilité extrême par un refroidissement brusque, et c'est à cette cause qu'il faut attribuer le grand soin qu'ont les verriers de laisser refroidir lentement les objets coulés ou moulés.

CHAPITRE IV.

SOLUTION.

332. — La solution est une opération qui consiste à faire passer un corps de l'état solide à l'état liquide par l'action d'un dissolvant quelconque.

En détruisant l'agrégation qui unit les molécules du corps, le dissolvant s'accapare les propriétés de ce corps en l'absorbant entièrement ; en sorte que l'opération de la solution favorise les réactions chimiques à produire.

333. — Les liquides qui servent à faire la solution sont dits *dissolvants*.

Le solide et son dissolvant forment, après que la solution est faite, un tout parfaitement homogène.

334. — Le mot *solution* se rapporte spécialement au passage d'un corps solide à l'état liquide sans changement de nature; de telle sorte que, si par un moyen quelconque, on peut enlever le dissolvant, le corps solide se retrouve avec ses propriétés primitives, sauf celles qui dépendent de sa forme. La solution n'amène donc aucune modification dans la composition chimique de ce corps.

335. — Il n'en est pas de même de la *dissolution*. Celle-ci ne renferme plus le corps dissout avec ses propriétés primitives. Ce dernier y est au contraire combiné chimiquement avec le dissolvant dont les propriétés se sont également modifiées, en sorte que le résultat de la dissolution est un corps nouveau possédant des propriétés qui lui sont propres et différentes de celles du corps dissout et du dissolvant.

336. — Malgré la différence qu'expriment ces deux dénominations de *solution* et de *dissolution*, beaucoup d'auteurs les emploient sans faire de distinction.

337. — Aussi adoptons-nous l'avis de quelques chimistes modernes qui distinguent

la dissolution simple et
la dissolution chimique,

c'est-à-dire, celle où il n'y a pas d'action chimique réalisée par une combinaison, et celle, au contraire, où il y a combinaison chimique entre le dissolvant et le corps dissout.

Dissolution simple.

338. — La dissolution simple est dite *saturée* quand elle renferme tout ce qu'elle peut absorber de la substance à dissoudre. Ainsi, si nous introduisons du salpêtre dans de l'eau froide, nous le verrons disparaître instantanément parce qu'il se dissout très-rapidement d'abord ; en ajoutant une nouvelle quantité du même sel, il se dissout encore, mais plus lentement, et par une agitation prolongée. Enfin si nous en introduisons une quantité nouvelle, il arrivera un moment où, malgré l'agitation, le salpêtre restera solide au sein de l'eau froide employée.

339. — Le pouvoir dissolvant de l'eau a donc une limite, et c'est quand la dissolution a absorbé tout ce qu'elle pouvait prendre de sel, qu'on l'appelle

Dissolution *saturée* à froid.

340. — Si, prenant cette dissolution saturée à froid, nous la soumettons à l'action de la chaleur, nous pourrons dissoudre encore de nouvelles portions de salpêtre ; et quand l'eau sera bouillante, nous constaterons qu'elle peut dissoudre une quantité de sel beaucoup plus considérable que lorsqu'elle était à la température ordinaire. Néanmoins, il arrivera encore un moment, où de nouvelles additions de sel resteront sans se dissoudre dans la liqueur bouillante et l'on aura alors une

Dissolution *saturée* à chaud.

341. — En général, l'augmentation de la température favorise la solubilité des sels.

Ainsi le sulfate de soude qui ne se dissout que lentement à la température ordinaire 15°, se dissout au contraire très-promptement et en beaucoup plus forte quantité, dans de l'eau bouillante.

A 15 degrés, 100 grammes d'eau dissolvent 32 grammes de sulfate de soude.

A 100 degrés, 100 grammes d'eau en dissolvent 200 grammes.

342. — Il y a cependant à cette règle des exceptions, sérieuses et certains sels conservent la même solubilité à chaud qu'à froid ; tel est le chlorure sodique ou sel marin.

En général d'ailleurs, les corps solides sont plus solubles à chaud qu'à froid, tandis qu'il en est autrement des corps gazeux qui se dissolvent mieux à froid qu'à chaud.

343. — La dissolution d'un sel dans l'eau, produit ordinairement un abaissement de température, parce que dans le passage de l'état solide à l'état liquide, le corps pour se dissoudre, absorbe de la chaleur.

Cette propriété si remarquable est utilisée pour obtenir artificiellement du froid. C'est ainsi que si l'on dissout dans l'eau un mélange de nitrate potassique et de chlorure ammonique, le refroidissement du liquide dissolvant pourra devenir tel que si l'on y plonge un petit ballon rempli d'eau, celle-ci finira par se solidifier et se convertir en glace.

La dissolution de l'azotate d'ammoniaque dans l'eau, produit des résultats analogues.

344. — Il ne faut cependant pas considérer cette action du refroidissement comme une conséquence absolue de la dissolution. Il est des corps qui se liquéfient dans un dissolvant, en dégageant de la chaleur, mais dans ce cas, les causes d'action sont différentes de celles de la dissolution simple, et empruntent les caractères d'une dissolution chimique.

345. — Il est à remarquer que lorsqu'un liquide est supposé saturé, l'opérateur peut toujours se convaincre de la réalité de cette saturation. Il se sert pour cela d'un aréomètre très-léger qu'il fait plonger dans la dissolution à essayer (fig. 106). Cet aréomètre porte sur sa tige *a* un disque D en toile de cuivre, qui supporte un ou deux cristaux bien formés, du sel qui est en dissolution. Au moment où l'on plonge l'aréomètre, on observe le point d'affleurement du liquide, et après quelque temps de séjour dans la dissolution, on constate si ce point d'affleurement n'a pas varié. Si la dissolution n'était pas saturée, elle aura redissout une partie des cristaux posés sur la toile métallique, et sa densité augmentant, l'aréomètre se sera soulevé. Si au contraire elle était saturée, les cristaux ajoutés s'empareront de l'excès du sel et augmenteront de volume en fesant plonger l'aréomètre dans le liquide.

L'appareil donne des résultats d'autant plus exacts qu'il est plus léger.

346. — Un liquide saturé d'un sel, peut encore en dissoudre un autre et quelquefois même l'action qu'exercent entre eux ces deux sels permet de sursaturer le liquide de l'un d'eux.

Ainsi l'eau chargée de nitrate de potasse dissoudra du sulfate de soude, et de même, une dissolution saturée de nitrate de potasse dans laquelle on aura fait dissoudre du chlorure sodique, se chargera encore après cela, d'une nouvelle portion de nitrate de potasse.

347. — Ce phénomène est dû à des combinaisons chimiques qui se passent au milieu des liquides et qui répartissent les acides et les bases dans des proportions différentes de celles des substances primitives.

348. — Les dissolvants simples sont nombreux. L'eau dissout beaucoup de substances et il en est même peu qui y soient totalement insolubles.

Souvent les corps peu solubles dans l'eau, se dissolvent facilement dans l'alcool. Ainsi l'iode est très-soluble dans l'alcool et très-peu dans l'eau. Il est aussi très-soluble dans le sulfure de carbone auquel il communique une teinte violette.

Le soufre, qui est insoluble dans l'eau, se dissout dans le sulfure de carbone très-aisément.

Les matières graisseuses se liquifient rapidement dans l'éther, etc.

349. — On entend par *macération* la dissolution d'une substance organique faite de 15° à 60°.

350. — L'*infusion* est une dissolution faite à l'instant, par l'immersion dans l'eau bouillante de la substance à dissoudre.

351. — La *décoction* est une dissolution obtenue par une ébullition prolongée du dissolvant et de la matière à dissoudre.

352. — Il est des sels qui jouissent d'une propriété particulière lorsqu'ils sont en dissolution saturée. Ainsi le sulfate sodique dissout, dans l'eau, jusqu'à saturation à chaud, ne se précipite pas par le refroidissement, quand on abandonne la dissolution à un repos absolu. Mais dès qu'on y plonge une baguette de verre ou un fragment du sel, le liquide se prend subitement en masse, et se remplit de cristaux en donnant lieu à un dégagement de chaleur. L'expérience peut même se faire par la seule introduction de l'air atmosphérique. Ainsi je chauffe, dans un tube rétréci à son extrémité (fig. 107), une dissolution de sulfate sodique saturée à 33°, quand l'ébullition a enlevé une certaine quantité du dissolvant, je ferme le tube en *a*, en le scellant à la

lampe et j'abandonne le tout au repos. Si après quelque temps je brise l'extrémité soudée du tube, l'air rentrera dans le tube, et la cristallisation sera immédiate.

353. — On arrivera aux mêmes constatations avec l'alun dont on peut obtenir à l'instant un fort beau cristal, par l'immersion dans une dissolution concentrée d'un petit cristal octaédrique choisi (fig. 108.)

354. — Indépendamment des solides que dissolvent d'habitude les liquides, ceux-ci peuvent exercer une action de dissolution sur les liquides eux-mêmes.

Ainsi l'eau pourra dissoudre de l'alcool en certaine proportion ; le sulfure de carbone dissoudra de même l'huile, tandis que l'eau et l'huile ne peuvent jamais se mélanger, malgré la plus vive agitation, puisqu'après le repos l'huile vient surnager à la surface de l'eau, et s'en séparer entièrement.

355. — Il faut observer même que souvent il y a production de chaleur lorsque deux liquides se dissolvent. Ainsi l'acide sulfurique et l'eau produisent par leur mélange une température de plus de 78°, suffisante pour faire bouillir de l'alcool placé dans un petit tube qu'on y plonge. Il est vrai qu'il y a là un phénomène chimique.

356 — Il faut même se garder de verser l'eau dans l'acide sulfurique, ce qui pourrait amener une trop violente réaction, mais procéder par des additions successives d'acide sulfurique versé dans l'eau de mélange.

357. — Les gaz se dissolvent également comme les solides et les liquides, et comme pour ces derniers leur solubilité est très-différente. Ainsi l'acide carbonique et l'acide sulfureux se dissolvent lentement dans l'eau, tandis que l'ammoniaque s'y dissout subitement avec une extrême avidité. On peut même démontrer cette excessive solubilité par une expérience facile.

On remplit le flacon A (fig. 109) de gaz ammoniac bien desséché et on le bouche au moyen d'un bouchon traversé par un tube dont l'extrémité *a* a été fermée à la lampe. On plonge le tube dans l'eau et au moyen d'une pince on en casse l'extrémité pour permettre au liquide d'entrer. Celui-ci attiré par le gaz se projette à l'intérieur du flacon et vient y retomber en gerbe liquide jusqu'à parfaite dissolution.

358. — L'hydrogène et l'air atmosphérique sont peu solubles

dans l'eau ; cependant celle-ci retient toujours une proportion appréciable d'air atmosphérique. Ainsi en chauffant un ballon pourvu d'un tube de dégagement (fig. 110) entièrement remplis tous deux, d'eau ordinaire, on ne tardera pas à voir des bulles se dégager de la masse liquide et entrer dans l'éprouvette que nous avons eu soin de remplir également d'eau. On pourra essayer ce gaz et se convaincre qu'il n'est autre que de l'air atmosphérique.

359. — On obtiendrait de même le gaz séparé de son dissolvant si l'on chauffait comme tantôt une dissolution d'acide sulfhydrique gazeux, ou une dissolution de gaz ammoniac.

360. — C'est même sur le traitement analogue de cette dernière dissolution qu'a été fondé le procédé de M. Carré pour fabriquer la glace. Le froid nécessaire à la congélation est produit par le passage de l'état gazeux à l'état liquide qu'effectue l'ammoniaque.

Dissolution chimique.

361. — Nous avons déjà fait apprécier la différence qu'il y a entre la dissolution simple et la dissolution chimique, et comment les phénomènes de la première qui ne sont que des actions physiques, diffèrent essentiellement des phénomènes de la seconde qui ne tiennent qu'à des actions chimiques.

Ainsi, si je fais dissoudre dans l'eau du chlorure sodique, et que j'évapore le dissolvant jusqu'à le faire entièrement disparaître, il ne restera pour résidu que le sel marin primitivement dissout, et nous le retrouverons tel qu'il était au moment de la dissolution.

362. — Mais si je place dans un verre du cuivre en rognure et que j'y verse de l'acide nitrique étendu d'eau, j'observerai une réaction assez vive ; de nombreuses bulles partiront du fond du liquide et amèneront à sa surface des vapeurs rougeâtres caractéristiques, la liqueur elle-même prendra une teinte bleue, et ces phénomènes continueront jusqu'à ce que le cuivre ait entièrement disparu.

Enfin si, comme précédemment, je fais évaporer le dissolvant pour retrouver le corps dissout, j'obtiens, cette fois, un sel cristallin, ne ressemblant en rien au cuivre employé, ayant une

densité plus grande que celle du métal, et jouissant de propriétés différentes de celles de ce dernier.

L'acide nitrique a non-seulement dissout le cuivre, mais il s'est combiné à lui intimement, et par cette union intime il a donné lieu à un composé nouveau, le *nitrate cuivrique* qui est le résultat de la dissolution chimique, en donnant lieu à un vif dégagement de vapeurs.

363. — La dissolution chimique est ordinairement accompagnée de dégagements de gaz ou de vapeurs, dont la nature varie avec les corps qu'on fait réagir les uns sur les autres.

Ainsi la limaille de fer plongée dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique produit un bouillonnement qui amène sur la surface du liquide des bulles inflammables d'hydrogène, et quand l'action a cessé, le liquide fournit par l'évaporation un résidu verdâtre de *sulfate ferreux*.

364. — La même expérience faite avec la limaille de cuivre, l'acide sulfurique et la chaleur donnerait un gaz différent qui éteint les corps enflammés, possède une odeur âcre et suffocante, et qui n'est autre que l'anhydride sulfureux ; il resterait après évaporation un résidu solide bleu de *sulfate cuivrique*.

365. — On comprend donc que les produits de la dissolution chimique sont complexes et qu'il peut être nécessaire de les retenir entièrement, quand on cherche à les étudier séparément.

366. — La dissolution chimique s'active sous l'influence de la chaleur, parce que celle-ci favorise toutes les actions chimiques. Cependant une quantité déterminée de dissolvant ne peut dissoudre qu'un poids déterminé de substance, peu importe la température à laquelle on opère.

367. — En effet la tendance du dissolvant à absorber le corps à dissoudre, a pour limite la composition chimique du nouveau produit formé, et une fois cette composition réalisée, l'excès du dissolvant, ou l'excès du corps à dissoudre, ne peut plus rien produire.

368. — Il y a donc *neutralisation* et le résultat de la dissolution est appelé *sel neutre*. Celui-ci peut à son tour subir la dissolution simple pour autant qu'il soit soluble dans le liquide où il s'est produit.

—

APPAREILS. — USTENSILES.

369. — Les appareils que l'on emploie pour opérer les dissolutions soit simples, soit chimiques, sont les suivants :

Les bassines,
Les capsules,
Les ballons ou les matras,
Les vases de Berlin,
Les tubes d'essai.

Bassines.

370. — Les bassines sont des vases métalliques hémisphériques, de fortes dimensions dans la plupart des cas de leur emploi, elles portent deux menottes sur leur pourtour pour en rendre la manœuvre plus aisée. Pour les utiliser avantageusement, il faut que les matières à mettre en dissolution ne soient pas de nature à altérer les métaux dont elles sont faites.

Elles sont avantageuses pour la préparation de grandes quantités de solutions, et sont d'une durée considérable bien qu'elles soient appelées parfois à supporter de hautes températures.

371. — Les bassines sont en platine, en argent, en cuivre, en plomb ou en fonte émaillée.

372. — Les bassines de platine (fig. 111) sont d'un excellent usage pour les dissolutions qui renferment des acides libres, pourvu cependant qu'il ne s'agisse pas d'*eau régale* qui a la propriété de dissoudre ce métal. Il faut de même éviter les dissolutions qui produiraient du chlore ou du brôme: ces derniers corroderaient fortement le platine.

373. — Les bassines d'argent sont d'un excellent usage pour les dissolutions qui renferment des matières alcalines dont la causticité peut quelquefois corroder le verre ou l'émail de la porcelaine (fig. 112).

En revanche, il faudra éviter d'y opérer des dissolutions renfermant des sulfures, des arsémivres ou des phosphures qui attaquent violemment l'argent.

374. — Les dissolutions qui réclameront l'emploi de l'acide sulfurique, ou de l'acide phosphorique pourront se faire parfai-

tement dans des bassines en plomb ou en fonte émaillée, pourvu toutefois, quant à cette dernière, qu'elle ne présente ni fendillements ni gerçures (fig. 113).

Si l'on fait usage de la bassine en fonte émaillée, il faut avoir la précaution de l'échauffer lentement avec progression, pour éviter les contractions brusques qui fendillent l'émail dont elles sont tapissées.

375. — Les bassines en cuivre sont souvent étamées pour résister plus longtemps à l'action de certains acides. Cet étamage, qui donne une doublure d'étain à la bassine de cuivre, offre l'avantage de ménager les propriétés physiques du cuivre par une résistance naturelle qui dérive des propriétés chimiques de l'étain.

Ces bassines sont chauffées, soit sur des bains de sable, soit directement avec les fourneaux ou les lampes dont nous avons parlé au n° 270 et suivants.

Capsules.

376. — Les capsules sont des vases hémisphériques de dimensions moyennes et de petites dimensions, n'ayant à leur périphérie qu'un *bec* pour servir à favoriser l'écoulement du liquide et ne portant jamais de menottes comme les bassines.

377. — Elles sont en porcelaine, en verre, en platine ou en argent.

378. — Les capsules de porcelaine (fig. 114) doivent être bien choisies, exemptes de défauts, ce que l'on constate par le son clair qu'elles rendent quand on les frappe légèrement avec un morceau de bois.

Celles dont l'émail est picoté ou gercé, doivent être rejetées ; il faut en outre les chauffer ou les refroidir avec quelque précaution pour éviter les brusques changements de température qui les fendillent et les mettent promptement hors d'usage.

Le fond extérieur de ces capsules n'est pas émaillé pour une raison analogue, c'est-à-dire que l'émail étant susceptible de se gercer plus rapidement que la pâte proprement dite de la capsule, on laisse cette dernière seule exposée à la flamme, ce qui ménage beaucoup l'appareil.

379. — Les capsules de verre (fig. 115) ne sont pas aussi résis-

tantes que celles en porcelaine. Elles ne se chauffent d'ailleurs qu'aux bains-marie, rarement aux bains de sable, et jamais à feu nu.

380. — Les capsules de platine ou d'argent (fig. 116) sont beaucoup plus petites que celles de porcelaine ou de verre.

Elles s'emploient, dans la plupart des cas, où il faut recourir à de hautes températures, et lorsqu'on doit faire usage de dissolvants qui attaquent le verre ou la porcelaine.

Nous recommandons cependant d'observer ce que nous avons dit au n° 244, concernant les substances qui corrodent facilement le platine et dont il faut éviter la présence, même dans des dissolutions peu concentrées.

381. — Il en est de même pour les capsules d'argent. — Bien qu'elles conviennent parfaitement pour la dissolution des alcalis caustiques, il n'en faut pas moins prendre quelques précautions indispensables. Ainsi quand on évaporera le liquide dissolvant il faut veiller à ce que la matière devenant visqueuse, on puisse arrêter l'action du feu au moment où une gouttelette liquide retirée au bout d'une baguette se solidifie d'elle-même. Si l'on continuait l'action du feu, la capsule serait immédiatement attaquée, et le résidu prendrait une teinte grise due à l'argent qu'il aurait enlevé.

Il faut donc attendre, pour couler la potasse ou la soude, l'instant où les dernières bulles de vapeur d'eau se sont dégagées, et ne pas prolonger la température à laquelle on est arrivé sous peine de laisser la capsule s'endommager sérieusement.

Ballons et Matras.

382. — C'est aux ballons et aux matras qu'on a le plus souvent recours quand on veut faire des dissolutions. Un laboratoire doit être pourvu d'un assortiment de ces ballons et de ces matras de toutes dimensions.

383. — Le ballon est un vase en verre, entièrement sphérique, terminé par un col plus ou moins long (fig. 117). A l'avantage de supporter plus aisément de hautes températures, il offre l'inconvénient de ne pouvoir se maintenir de lui-même sur un plan. Aussi l'a-t-on aplati vers le fond pour remédier à ce défaut, mais, par là même, on l'a rendu plus fragile, et il

Planche 14.

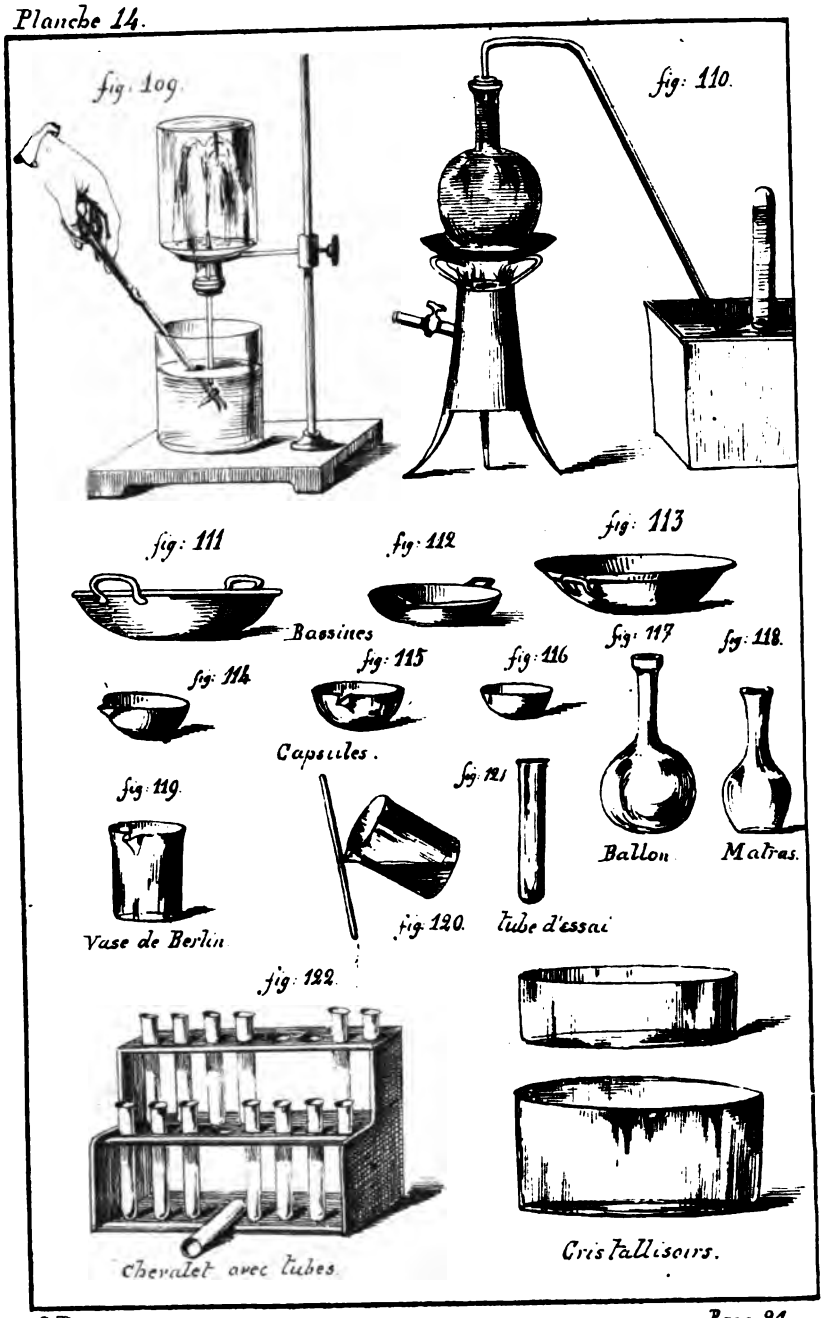


fig: 109.
fig: 110.
fig: 111
fig: 112
fig: 113
Bassines
fig: 117
fig: 118.
fig: 114
fig: 115
fig: 116
Capsules.
fig: 121
fig: 119.
Ballon
Matras.
Vase de Berlin
fig: 120.
tube d'essai
fig: 122.
Cheralet avec tubes
Cristallisoirs.

est fréquent de voir cet appareil se briser ou se fendiller par la périphérie du fond.

384. — C'est quand il affecte ces formes spéciales qu'il porte alors le nom de matras (fig. 118).

385. — La meilleure manière de chauffer les ballons ou les matras, est de les poser sur un bain de sable chauffé lui-même par une lampe à gaz ou un fourneau, comme le dit le n° 309.

Vases de Berlin.

386. — On appelle ainsi des gobelets cylindriques à fonds minces qui peuvent être parfaitement chauffés sur des bains de sable (fig. 119). Ces vases à larges ouvertures permettent d'agiter les liquides dissolvants, avec des baguettes de verre, quand cela est nécessaire. Seulement il ne faut jamais laisser la baguette dans le vase de Berlin, pendant que celui-ci est soumis à l'action de la chaleur. Les soubresauts produits par l'ébullition du liquide, pourraient la soulever et celle-ci en retombant sur le fond du vase, occasionnerait le bris de l'appareil.

387. — Les vases de Berlin portent sur leur bord, un bec qui permet le facile écoulement du liquide surtout quand on a soin de placer contre ce bec, la baguette de verre, qui sert de conduit à la dissolution et qui empêche ainsi toute fausse voie d'écoulement (fig. 120).

388. — Un laboratoire renferme d'ordinaire une collection de ces vases de Berlin, de grandeurs et de largeurs différentes. Les meilleurs doivent être assez larges pour permettre l'introduction de la main chargée de les nettoyer.

Tubes d'essai.

389. — On appelle tubes d'essai, des tubes droits en verre, de 10 à 15 millimètres de diamètre et de 15 à 16 centimètres de longueur, fort minces et fermés à un bout (fig. 127).

390. — Ces tubes d'un usage très-fréquent dans toutes les petites opérations de dissolution, se chauffent à la lampe à alcool ou à la lampe à gaz indifféremment. Ils se conservent d'ordinaire, posés dans les ouvertures d'un petit chevalet en bois, où ils sont maintenus verticalement par série de douze ou de dix-huit par chevalet.

391. — Cependant on fait depuis quelque temps des supports obliques en bois montés sur tiges, qui sont plus commodes que les chevalets pour laisser les tubes s'égoutter et les mettre à l'abri de la poussière quand ils sont sans usage (fig. 122).

MANIÈRE D'OPÉRER LA DISSOLUTION.

Dissolution simple.

392. — Pour dissoudre des sels ou d'autres substances qui sont entièrement solubles dans le dissolvant, on commence par triturer la matière à dissoudre dans un mortier, en ayant soin d'y ajouter un peu du dissolvant qu'on a choisi.

Le tout transformé en une pâte claire, est ensuite additionné d'une nouvelle quantité du dissolvant, après quoi on agite bien la dissolution, puis on la laisse reposer.

Le liquide clair qui surnage la fraction de matière encore indissoute, est décanté avec précaution, puis on ajoute une nouvelle portion de dissolvant et on répète la même opération que ci-dessus.

La réunion de tous les liquides décantés fournit une dissolution qu'on filtre pour l'avoir bien claire et qu'on conserve dans un flacon bien bouché.

393. — Nous avons dit déjà comment se préparent la dissolution saturée à froid (338), et la dissolution saturée, à chaud (340). Nous avons également exposé ce que l'on entend par *macération* (349), par *infusion* (350), et par *décoction* (351).

394. — Il est superflu d'ajouter que l'opérateur doit prendre toutes les précautions nécessaires pour ne rien perdre, par de fausses voies d'écoulement, des dissolvants ou des dissolutions dont il se sert ; qu'il doit veiller à la manière de chauffer les vases qu'il emploie, et enfin qu'il doit choisir ces derniers en tenant compte de la nature chimique des corps à dissoudre et des dissolvants à employer.

Dissolution chimique.

395 — Indépendamment des soins que nous venons de réclamer, l'opérateur devra prendre des précautions spéciales lors-

qu'il aura à faire une dissolution chimique, et surtout lorsque l'opération réclamera l'intervention des résultats de la pesée.

396. La dissolution chimique peut, en effet, produire des dégagements de vapeurs, des effervescences gazeuses qui occasionneraient des pertes irréparables, si l'on n'avait pas soin d'opérer avec des ballons ou des matras qui évitent les projections, surtout quand on les chauffe inclinés légèrement, de façon à empêcher les gouttelettes de sortir par le col du vase.

397. — Enfin, s'il est nécessaire de retenir les vapeurs ou les gaz que produit la dissolution chimique, pour s'enquérir de leur nature, ou en faire un examen spécial, on procédera alors d'après les méthodes que nous verrons plus loin, et qui sont exposées au chapitre de la distillation gazeuse.

—

CHAPITRE V.

CRISTALLISATION.

398. — *La cristallisation* a pour but de rendre la forme solide à un corps liquide ou dissout, en laissant les molécules de ce corps se grouper symétriquement les unes autour des autres, de façon à affecter des formes régulières et géométriques qu'on appelle *cristaux*.

Ainsi l'eau chaude dissout, avons-nous vu, une plus grande quantité d'azotate de potasse que l'eau froide, et permet même d'obtenir aisément une dissolution saturée à chaud de ce sel.

399. — Si nous laissons refroidir cette dissolution chaude, son pouvoir dissolvant diminue, et au fur et à mesure que le liquide refroidit, l'azotate de potasse qui ne peut plus être tenu en solution se précipite et les molécules du sel se groupent d'une manière régulière, en engendrant les agglomérations cristallines.

400. — Ces formes cristallines sont obtenues régulières et géométriquement reconnaissables, lorsque la cristallisation a marché avec beaucoup de lenteur.

401. — Il y a deux manières de faire cristalliser les corps :

1° *Par voie humide*, c'est-à-dire par la solution et l'évaporation ;

2° *Par voie sèche* oupar la fusion.

402. — Quelque soit la méthode à laquelle on a recours, la cristallisation permet d'amener le corps à un grand état de pureté, parce que les molécules qui cristallisent s'éloignent des molécules étrangères avec lesquelles elles étaient mélangées, et celles-là, en s'attirant les unes les autres, finissent par se réunir en un groupe géométrique homogène où les molécules étrangères n'ont pu prendre place.

403. — C'est donc un moyen de purifier les substances que de les amener par ces cristallisations successives à se débarrasser de plus en plus des matières étrangères qui les souillent.

404. — La forme des cristaux est, d'ailleurs, un caractère très-important, puisqu'elle permet au chimiste d'affirmer l'identité d'un corps, la cristallisation ne se produisant qu'avec des composés définis et non avec des mélanges.

Cristallisation par voie humide.

405. — La cristallisation par voie humide peut s'exécuter par refroidissement d'une solution faite à chaud, ou bien par évaporation lente ou spontanée d'une solution faite à froid.

406. — Dans le premier cas, on introduit le sel dans une capsule où on le remue avec de l'eau bouillante en quantité trop faible pour pouvoir tout dissoudre; la solution étant saturée, on la filtre puis on l'abandonne au repos dans un endroit qui est à l'abri du vent et de la poussière. Les cristaux ne tardent pas à se former et l'on obtient cristallisée, au fond de la capsule, la portion du sel que l'eau bouillante a pu dissoudre en plus que l'eau froide.

407. — S'il s'agit de faire cristalliser une solution faite à froid, il faut, ou l'évaporer directement par l'action du feu, ou la placer dans un endroit bien aéré et l'abandonner à une évaporation dite *spontanée*, parce qu'elle s'effectue naturellement par le renouvellement de l'air ou l'action des rayons solaires.

408. — On peut même la provoquer en posant le liquide qui doit cristalliser sous une cloche en verre à côté d'un vase rempli à moitié d'acide sulfurique concentré. Ce dernier enlève l'eau par absorption, comme le ferait la chaleur par l'évaporation.

409. — La solution étant concentrée d'une manière ou de l'autre est introduite dans un cristallisoir et abandonnée au repos. Quand les cristaux sont bien formés, on décante le liquide qui prend le nom d'*Eau-mère*, et on lave les cristaux avec un peu d'eau ; puis on les laisse égoutter et sécher.

Plus le refroidissement aura marché lentement au milieu d'un repos absolu, plus la forme cristalline sera reconnaissable à la netteté de sa structure géométrique.

410. — Les eaux-mères peuvent être à leur tour évaporées comme les dissolutions primitives, puis mises à cristalliser, jusqu'à séparation des dernières traces du sel mis en dissolution, seulement il faut observer que plus les eaux-mères se dépouillent de leurs cristaux, plus elles se chargent des matières étrangères que contenaient les sels qui ont cristallisé, en sorte qu'aux dernières évaporations on n'obtient plus que des cristaux souillés par ces substances étrangères, et l'on a soin de ne pas les réunir aux premiers obtenus, qui sont beaucoup plus purs.

411. — L'évaporation spontanée s'applique particulièrement quand on veut faire cristalliser des solutions de sels aussi solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude. C'est ainsi que procède l'industrie pour extraire le sel de certaines sources salées, sur lesquelles on fait agir soit les rayons solaires, soit l'action des vents. Dans les deux cas, le dissolvant est réduit en vapeur et éliminé tant par la chaleur que par le courant d'air.

412. — La cristallisation par voie humide s'exécute dans des bassines, des capsules ou des cristallisoirs, qui sont des vases en verre, cylindriques, peu élevés, de différentes dimensions en raison des volumes que peuvent occuper les solutions.

413. — Nous ne reviendrons pas sur ce que nous avons déjà dit de ces appareils, aux nos 370 et suivants si ce n'est pour prévenir que, quand on fait cristalliser une dissolution quelconque, il faut toujours avoir la précaution de couvrir le vase qui la renferme d'un léger tissu pour la garantir des poussières ; et en outre, pour faire observer que les vases à surfaces rugueuses sont plus favorables à la cristallisation que ceux à surfaces unies. Aussi emploie-t-on les vases en grès.

414. — Un des meilleurs procédés pour obtenir une cristallisation bien nette, consiste à introduire dans la dissolution à

cristalliser un ou plusieurs cristaux du même sel que celui de la dissolution, bien définis dans leurs formes. Peu à peu ces cristaux augmentent de volume; l'accroissement restant régulièrement proportionnel au système cristallin, finit par amener une cristallisation complète qui fournit de très-beaux échantillons.

Cette manière de procéder, imaginée par M. Leblanc, se nomme *nourrir le cristal.*

415. — Dans la cristallisation par voie humide on peut reconnaître diverses variétés de cristaux.

Les uns se solidifient au milieu du dissolvant, sans rien lui emprunter, et se séparent complétement *anhydres* si la dissolution est aqueuse:

Parmi eux se trouvent le sel marin, le nitrate de plomb, le nitrate et le sulfate de potasse, etc.

416. — D'autres, au contraire, emportent entre leurs lamelles cristallines, une proportion variable du dissolvant.

Quand ce dernier est l'eau, on dit que les cristaux retiennent de *l'eau de cristallisation.*

417. — La quantité d'eau de cristallisation que retient un sel est dépendante de la température à laquelle la cristallisation s'opère ; toutefois elle est toujours en proportion définie, parce que l'oxygène de l'eau est un multiple ou un sous multiple de celui de la base salifiable.

418. — Le nitrate de potasse, l'alun et le sucre etc., retiennent même, indépendamment de l'eau de cristallisation, une certaine proportion d'eau-mère qui nuit à la pureté de leurs cristaux, parce que cette eau-mère est, comme nous l'avons dit, chargée de matières étrangères. On peut, par une continuelle agitation des solutions, forcer celles-ci à cristalliser en petites molécules qui n'entraînent que fort peu d'eau-mère, surtout quand on refroidit rapidement les dissolutions sur lesquelles on opère.

419. — La chaleur fait perdre aux sels leur eau de cristallisation.

Beaucoup d'entre eux, la dégagent même complétement à cent degrés.

Mais il en est qui exigent une température beaucoup plus élevée.

420. — Les sels anhydres soumis à l'action de la chaleur se brisent en produisant avec bruit des éclats qui se projettent parfois au dehors des vases où l'on opère. Cette propriété que l'on appelle *décrépitation* force l'opérateur à réduire ces sels en poudre avant de les chauffer, et encore ne faut-il aviver la température que lorsqu'ils ont été maintenus quelque temps à une chaleur de 120 à 130°.

Tels sont le nitrate de plomb et le chlorure sodique.

421. — Deux sels peuvent parfois se trouver dissouts dans un même dissolvant quoiqu'exigeant des quantités différentes de liquide pour s'y dissoudre.

Si l'on opère la cristallisation d'une pareille solution, les deux sels ne cristalliseront pas en même temps et il sera possible d'en amener la séparation complète. C'est ainsi qu'en fesant cristalliser plusieurs fois une solution de carbonate sodique qui renferme presque toujours des chlorures, on finira par obtenir une masse cristalline qui, convenablement égouttée, lavée puis desséchée, ne contiendra plus la moindre trace de chlorure, à l'essai qu'on en fera par une solution d'azotate d'argent.

422. — Les sels qui absorbent aisément l'eau hygrométrique tels que le chlorure calcique, le carbonate potassique, etc..., ne se soumettent à la cristallisation que dans des dissolutions fortement concentrées.

423. — Il va de soi que l'on doit faire usage d'une loupe pour examiner la forme cristalline des sels ; il faut même souvent recourir au goniomètre si l'on veut acquérir plus de certitude dans l'observation.

CRISTALLISATION PAR VOIE SÈCHE OU PAR LA FUSION.

424. — La cristallisation par fusion est pratiquée pour quelques métaux qui ont la propriété de prendre la forme cristalline pendant la solidification qui suit la fusion.

425. — Ainsi, si je fais fondre du bismuth dans une capsule ou dans un creuset et que, retirant du feu le métal en fusion, je le laisse lentement refroidir, il se formera sur la surface du bain, une croûte métallique qui durcira au point de permettre à la partie centrale du bain métallique de rester encore liquide

assez longtemps. En perçant cette croûte avec une baguette de fer rougie au feu et fesant écouler le métal liquide par l'ouverture pratiquée, il restera dans le vase, une *géode* cristalline de magnifiques petits cubes de bismuth, recouverts de brillantes irrisations.

Les propriétés nouvelles qu'a acquises dans sa forme, le bismuth fondu, sont celles qui dérivent d'une cristallisation par fusion qui a modifié essentiellement sa structure.

426. — Le même phénomène se produit avec le soufre qui affecte la forme de cristaux prismatiques prenant quelquefois l'apparence d'aiguilles transparentes.

427. — La cristallisation par fusion s'effectue quelquefois au moyen d'un intermédiaire qu'on appelle *fondant*. S'agit-il par exemple d'opérer sur des matières réfractaires, on peut avoir recours à un auxiliaire très-fusible qui possède la propriété d'amener la liquifaction du mélange sur lequel on opère. Par refroidissement le fondant se solidifie le premier, tandis que le corps fondu, resté liquide le dernier, cristallise petit à petit par refroidissement.

428. — Toutes ces opérations se pratiquent comme la fusion elle-même, et ne réclament que les appareils dont nous avons déjà parlé précédemment à ce chapitre.

429. — La cristallisation par fusion est quelquefois accompagnée d'un phénomène spécial que nous appelons *sublimation*, et qui fait passer à l'état de vapeur la substance sur laquelle on agit; cette vapeur se condense sous forme solide en affectant parfois la structure cristalline, et prend le nom de *sublimé*.

Ainsi les composés arsénicaux, chauffés au contact de l'air dans un tube, se subliment et déposent sur la partie froide de l'appareil des cristaux blancs d'acide arsénieux très-reconnaissables.

Nous reviendrons d'ailleurs au chapitre de la distillation sur ce qui est relatif à la *sublimation*, et aux appareils que l'on emploie pour la pratiquer.

---

430. — FORMES CRISTALLINES DES PRINCIPAUX COMPOSÉS D'APRÈS A. BOBIERRE.

Sous Acétate de plomb.	Lames blanches opaques.
Acétate neutre de plomb.	Prismes tétraèdres satinés.
Acétate d'argent.	Cristaux d'un vert foncé efflorescents à la surface.
Acétate cuivrique.	Pyramides tétraèdres tronquées.
Acétate ferreux.	Petits prismes verts.
Acétate potassique.	Cristaux lamelleux.
Acétate sodique.	Prismes striés.
Alun de potasse.	Octaèdres ou cubes.
Alun d'ammoniaque.	» »
Alun de soude.	» »
Arséniate d'ammoniaque.	Prismes obliques.
Arséniate ferreux.	Poudre blanche.
Arséniate magnésique.	Masse saline.
Arséniate potassique.	» »
Arséniate de soude.	Prismes hexaèdres.
Borate d'argent.	Poudre cristalline pesante
» de magnésie.	Petits cristaux de forme irrégulière.
» de potasse.	Prismes à quatre pans.
» de soude.	Prismes hexaèdres.
Carbonate d'ammoniaque.	Masse blanche irrégulière.
Bi-Carbonate de potasse	Masse saline.
Carbonate de soude.	Octaèdres composés de deux pyramydes à quatre faces à base rhomboïdale.
Bi-Carbonate de soude.	Prismes à quatre pans.
Chlorate de potasse.	Paillettes nacrées.
» de soude.	Tétraèdres ou rhombes très-peu obliques.
Chlorure aluminique.	Masse cristalline à grosses lamelles demi-translucides.
Per-Chlorure d'antimoine.	Masse cristalline déliquescente.
Chlorure Barytique.	En feuilles et en tables.
» Bismuthique.	Incristallisable.
» Cobaltique.	Cristaux prismatiques rouge rubis.
» Cuivrique.	Petites aiguilles vertes.
» Stanneux.	Aiguilles ou octaèdres
» Stannique.	Incristallisable.
» Ferreux.	Cristaux vert-clair.
» Ferrique.	» rouges.
» Magnésique.	» en aiguilles.
» Manganeux.	Lames quadrangulaires ou hexagonales.

Chlorure Mercureux.	Prismes quadrilatères aplatis (sublimation).
» Mercurique.	Aiguilles prismatiques ou quadrilatères aplatis.
» Nickelique.	Cristaux verts déliquescents en aiguilles confuses.
» Platinique.	Prismes.
» Plombique.	Petits prismes ou longues aiguilles.
» Potassique.	Cubes.
» Sodique.	Cubes.
» Strontique.	Longues aiguilles en prismes hexaèdres
» Zincique.	Masse saline incristallisable.
Chromate d'ammoniaque.	Houppes jaunes ou lames carrées.
» de potasse.	Prismes jaunes transparents.
» (bi) de potasse.	Tables rectangulaires rouge-orangé.
» de soude.	Gros cristaux jaunes transparents.
Cyanure ferroso-potassique.	Grandes tables rectangulaires.
» ferrico-potassique.	Cristaux rouge rubis volumineux.
» mercurique.	Prismes à base carrée transparents ou opaques.
» potassique.	Masse cristalline.
Fulminate d'argent.	Petites aiguilles blanches.
» de mercure.	Précipité gris-jaunâtre cristallin.
Chlorhydrate d'ammoniaque.	Cubes ou octaèdres.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	Feuilles transparentes incolores.
» de potasse.	Cristaux prismatiques.
Iodure Barytique.	Aiguilles.
» de fer.	Cristaux verdâtres.
« de potassium.	Cubes.
» de zinc.	Masse saline déliquescente cristallisée en aiguilles brillantes par sublimation.
Azotate d'ammoniaque.	Cristaux fins déliés.
» d'argent.	Lames carrées.
» de cobalt.	Petits prismes rouges.
» de baryte.	Octaèdres.
» de bismuth.	Longs cristaux incolores, transparents.
» de cuivre.	Parallélipipèdes allongés.
» de fer.	Masse saline d'un rouge brun, déliquescente.
» de magnésie.	Prismes rhomboïdaux ou petites aiguilles soudées.
» de mercure.	Cristaux incolores.
» de nickel.	Prismes octogones réguliers.
» de plomb.	Octaèdres réguliers transparents ou opaques.

Azotate de potasse.	Prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces, plus ordinairement en prismes ou en aiguilles profondément cannelées.
» de soude.	Rhomboèdres.
» de strontiane.	Octaèdres ou prismes irréguliers.
» de zinc.	Prismes aplatis quadrilatères, terminés par des pyramides.
Oxalate de potasse.	Prismes hexaèdres.
Oxalate (bi-) de potasse.	Parallélipipèdes opaques.
Oxalate de soude.	Cristaux grenus.
Phosphate d'ammoniaque.	Prismes à six pans.
» » et de soude.	S'effleurit à l'air.
» de magnésie.	Cristaux s'effleurissant lentement à l'air.
» de potasse.	Prismes à quatre pans.
» de soude.	Prismes rhomboïdaux.
Sulfate d'alumine.	En feuilles flexibles d'un éclat nacré.
» » et de potasse.	Cubes ou octaèdres.
» d'alumine et d'ammoniaque.	Cubes ou octaèdres.
» d'ammoniaque.	Prismes aplatis.
» de cobalt.	Prismes rhomboïdaux roses.
» de cuivre.	Cristaux d'un bleu saphir.
» de protoxyde de fer.	Prismes rhomboïdaux vert bleuâtres.
» de peroxyde »	Masse saline gommeuse.
» de magnésie.	Prismes rectangulaires à quatre pans.
» de protoxyde de manganèse.	Prismes.
» de nickel.	Prismes rhomboïdaux transparents.
» de potasse.	Prismes obliques à quatre pans.
Sulfate (bi) de potasse.	Prismes.
Sulfate de soude.	Prismes à six pans.
» de zinc.	Cristaux prismatiques incolores transparents efflorescents.
Sulfite de potasse.	Feuilles ou aiguilles.
Sulfure de barium.	Prismes incolores à quatre pans.

—

CHAPITRE VI.

PRÉCIPITATION.

431. — La précipitation est l'opération par laquelle on fait apparaître à l'état solide, un corps qui est dissout dans un liquide, en détruisant la force qui le maintenait en dissolution.

432. — La précipitation est plus fréquemment utilisée que

la cristallisation qui a cependant certains rapports avec elle, parce que la séparation à l'état solide du corps qu'il s'agit d'obtenir, se fait subitement, ou du moins beaucoup plus rapidement et beaucoup plus complétement que par la cristallisation.

Elle a d'ailleurs pour but, soit d'obtenir à l'état solide toute la quantité d'un corps qui est en dissolution, soit de séparer ce corps, en lui fesant prendre la forme solide, de ceux qui se trouvaient en dissolution avec lui.

433. — Le corps solide qui apparaît au milieu de la dissolution dans laquelle on opère la précipitation se nomme *précipité*, et le réactif utilisé pour le produire se nomme *précipitant*.

434. — Si la précipitation a plus particulièrement pour but d'effectuer une séparation complète et absolue du corps que l'on précipite, il faudra rechercher l'état le plus insoluble de ce dernier pour le précipiter sous cet état.

Ainsi s'il s'agit de faire apparaître tout l'oxyde barytique que renferme une dissolution d'azotate barytique, il sera préférable de précipiter cette dernière par l'acide sulfurique ou un sulfate, plutôt que par un carbonate, parce que le sulfate barytique obtenu est plus insoluble que le carbonate barytique.

435. — De même si le précipité formé n'est pas complétement insoluble dans le liquide où on l'obtient, il faudra concentrer ce dernier avant la précipitation, parce qu'en enlevant une partie de la liqueur dissolvante, on diminue naturellement le pouvoir dissolvant qu'elle exerce.

Ainsi la précipitation d'un sel calcique par l'acide sulfurique sera bien plus complète dans une liqueur concentrée que dans une liqueur étendue, le sulfate calcique pouvant se dissoudre dans un volume d'eau un peu considérable.

436. — Enfin si le précipité formé n'est pas complétement insoluble dans le liquide où on l'obtient, mais qu'on puisse augmenter son insolubilité, par l'addition d'un autre liquide n'amenant aucune perturbation dangereuse dans la nature des réactions à produire, on devra opérer cette addition. Ainsi on favorisera la précipitation complète du chlorure de plomb, en introduisant dans la dissolution un peu d'alcool dont on se débarrassera par après au moyen d'une évaporation.

437. — La précipitation provient toujours d'une réaction chimique qui s'effectue plus ou moins rapidement.

Tantôt cette réaction marche avec quelque lenteur. Ainsi une lame de fer ou de zinc, plongée dans une dissolution de sulfate de cuivre, précipitera le cuivre sous forme métallique en amenant une décomposition progressive du sulfate primitif et en abandonnant de son poids une quantité de fer équivalente à celle du cuivre qui se précipite.

La substitution d'un métal à l'autre ne se fait pas subitement, parce que le précipitant est solide et que sa force de cohésion réduisant les points de contact, oblige la réaction chimique à s'accomplir petit à petit.

438. — Tantôt la précipitation est immédiate, quand le précipitant est lui-même mis en dissolution ; il produit dans la liqueur une réaction chimique d'autant plus énergique que les liquides se mélangent facilement et que par la multiplication des points de contact, il donne naissance à un précipité très insoluble, et à un nouveau composé très soluble. Ainsi je verse une solution de chromate potassique, dans une dissolution d'azotate plombique, je produis à l'instant, par un double échange qu'amène la réaction chimique, du chromate plombique qui se précipite en jaune, et de l'azotate potassique qui reste en dissolution et dans lequel baigne le précipité.

Par une filtration je séparerai le chromate plombique, puis par une évaporation du liquide je retrouverai l'azotate potassique.

439. — Cependant il est des cas où les deux sels peuvent se précipiter et où il ne reste rien de dissout dans le liquide final. Ainsi du sulfate d'argent mélangé avec du chlorure de baryum, donnera un double précipité de sulfate de baryum et de chlorure d'argent tous deux insolubles dans l'eau qui tenait les sels en dissolution.

Par une filtration j'obtiendrai le précipité double et la liqueur finale dûment évaporée ne me donnera point de résidu si j'ai opéré sur les quantités calculées pour une saturation exacte.

440. — Les vases que l'on emploie pour faire la précipitation sont : les bassines, les capsules, les vases de Berlin, les matras, les verres à pied et les tubes d'essai.

Nous avons déjà, au chapitre de la dissolution, donné tous les éclaircissements nécessaires sur l'emploi des bassines, des capsules, des matras et des vases de Berlin. (Voir nos 370 à 392.)

Le verre à pied est employé très-avantageusement chaque fois qu'il est question d'une précipitation à froid.

Les tubes d'essai servent pour précipiter de petites quantités de matières.

441. — Nous recommandons d'opérer les précipitations dans des vases de Berlin, plutôt que dans des matras, par la raison simple que l'opérateur peut enlever bien plus complétement le précipité d'un vase de Berlin que d'un matras dont l'intérieur n'est pas accessible.

Cette observation est surtout importante pour les précipités qui s'attachent aux parois du vase et qui résistent souvent à l'action des liquides laveurs que l'on emploie.

442. — Nous avons dit précédemment (n° 434) l'importance qu'il y a de rechercher l'insolubilité la plus grande dans la combinaison fournie par la précipitation. Mais quand il s'agit de dosages, il faut encore veiller à deux considérations très-importantes. Ainsi :

La composition chimique du précipité doit être fixe et bien définie, et le corps insoluble ne doit pas entraîner avec lui des substances étrangères dont les lavages ne pourraient avoir raison.

443. — Cette dernière particularité se produit souvent avec les précipités qui n'apparaissent qu'en masses volumineuses, comme l'alumine, l'oxyde ferrique etc... et même certains sulfures dérivés de l'acide sulfhydrique.

Ainsi un précipité d'hydrate ferrique obtenu par la potasse est presqu'impossible à laver complétement tant la potasse s'unit intimement à l'hydrate précipité. Il suffit en pareil cas de redissoudre l'hydrate ainsi obtenu et de le précipiter par un autre alcali, l'ammoniaque par exemple, dont on se débarrassera plus aisément.

444. — Pour qu'une précipitation soit bien complète, il ne faut verser que la quantité exacte du réactif qui sert de précipitant.

Un excès de ce réactif peut n'être pas nuisible ; mais parfois il peut redissoudre une partie du précipité produit, ou entraîner avec lui une certaine quantité de substances étrangères difficiles à laver.

445. — L'opérateur ne procède alors à la précipitation qu'avec les plus grandes précautions, en ne mélangeant que peu à peu le réactif à la dissolution et cessant d'en introduire lorsque les quelques dernières gouttes paraissent ne plus avoir d'effet.

Il laisse alors déposer le précipité formé, et dans le liquide clair qui surnage il fait tomber une goutte du précipitant.

Si cette goutte produit un trouble, il procède à une nouvelle addition du réactif, qu'il exécute avec une extrême circonspection, jusqu'à complète précipitation.

446. — Les précipitants peuvent aussi être employés solides ou gazeux. On les emploie solides quand ils sont d'une pureté irréprochable, et qu'il convient de ne pas augmenter le volume du liquide à précipiter.

447. — Les précipitants gazeux sont préférables aux solutions de ces mêmes gaz, parce qu'ils n'augmentent pas les volumes liquides et qu'en général les solutions des gaz se détériorent rapidement.

448. — Les liqueurs à précipiter peuvent être d'une concentration plus ou moins grande suivant la nature du corps que l'on veut précipiter.

Trop étendues, les liqueurs peuvent redissoudre une certaine quantité du précipité produit et fournir, en tout cas, un grand volume de liquide à filtrer qui rendra l'opération longue et embarrassante.

Trop concentrées, elles forment pâte avec le précipité, empêchent les lavages exécutés avant la filtration, et rendent cette dernière longue et difficile à cause de leur viscosité.

449. — Le précipité est d'autant plus complétement obtenu, que la liqueur et son précipitant ont été plus intimement mélangés. Pour rendre ce mélange aussi complet que possible, on se sert d'une baguette de verre avec laquelle on agite le liquide.

Cette baguette de verre porte le nom *d'agitateur*. Elle sert aussi à faciliter l'écoulement des liquides qu'on déverse par le procédé indiqué au n° 387.

Les extrémités de l'agitateur doivent avoir été fondues à la lampe, pour éviter la production des éclats de verre qui se mélangeraient au précipité.

450. — Les précipités peuvent être :

1° *Pulvérulents*, lorsque leurs particules sont tenues et se rassemblent facilement au fond du vase. S'ils sont légers, ils restent pendant fort longtemps en suspension dans le liquide. On aide à faciliter leur dépôt en précipitant les liqueurs chaudes, ou en leur ajoutant un corps qui augmente leur insolubilité (voir n° 436).

2° *Caséeux ou caillebottés*, lorsqu'ils ont l'apparence du caséum du lait.

3° *Gélatineux*, lorsqu'ils se forment en masses visqueuses et presque incolores; ils restent souvent fort longtemps en suspension dans l'eau.

4° *Floconeux*, lorsqu'ils se présentent en petits flocons qui nagent dans le liquide avant de se déposer.

5° *Cristallins* lorsqu'ils se déposent sous la forme de petits cristaux dont l'examen devient d'un puissant secours pour déterminer la nature chimique du précipité.

451. — En supposant satisfaites les conditions préliminaires que nous avons posées pour l'exécution de la précipitation, nous constatons, après dépôt, un précipité qui occupe le fond du vase et un liquide éclairci qui le recouvre et dont il faut le séparer.

Cette séparation consiste à recueillir *complétement le précipité* et à lui enlever, par des lavages suffisants, les dernières traces du liquide au sein duquel il a été produit.

On y arrive par les procédés suivants.

Décantation. — Lavage.

452. — La décantation ne peut s'exécuter qu'à la condition d'obtenir la liqueur qui surnage le précipité, parfaitement limpide pour empêcher l'entraînement des parcelles solides du précipité.

Cette limpidité absolue n'existe, en général, que lorsque les précipités ont des densités considérables.

C'est le cas pour le sulfate de plomb, le carbonate et le sulfate de baryte, et la plupart des dépôts métalliques obtenus par substitution.

453. — La précipitation ayant été faite dans un vase de Berlin, on incline celui-ci, et après dépôt obtenu par un repos suffisamment prolongé, on fait écouler le liquide clair en plaçant contre le bec du vase un agitateur en verre qui favorise l'écoulement de la dissolution, comme il est dit au n° 387.

Ainsi opérée, la décantation permet d'obtenir le précipité débarrassé presque complétement du liquide où il a pris naissance, et lorsque celui-ci est un sel acalin à base fixe, comme la potasse ou la soude, elle facilite considérablement les lavages du précipité, parce que ces derniers peuvent se faire directement dans le vase. Il suffit, en effet, de verser, à plusieurs reprises, sur le précipité, une quantité d'eau chaude ou froide, suivant les cas, et de bien remuer le tout avec une baguette de verre, puis de décanter après repos. Chaque décantation entraîne une certaine proportion du sel soluble qui humecte le précipité et que ce dernier retient mécaniquement; l'opérateur ne peut cesser ces décantations successives, que lorsqu'une goutte du liquide décanté, évaporée sur une feuille de platine, ne donne plus la moindre trace de résidu.

454. — Nous insistons vivement sur cet essai qui est rigoureux, si l'opérateur ne veut pas s'exposer à de sérieux mécomptes, car si le lavage du précipité est incomplet, sa dessication ne pourra le fournir que mélangé à un sel étranger qui en détruira la pureté, et en faussera la nature.

455. — La décantation peut s'effectuer aussi au moyen des pipettes dont nous avons parlé au n° 190 et aux suivants. Mais il faut veiller à la recommandation que nous avons présentée au n° 194, s'il arrivait que le liquide fût de nature à produire des vapeurs dangereuses pour la respiration.

Décantation par siphonage.

456. — La séparation du précipité et de la liqueur où il est formé peut encore s'exécuter au moyen du siphonage.

Le siphon est un tube recourbé sur lui même de façon à offrir deux branches d'inégales longueurs.

Si on plonge dans le liquide la branche AC (fig. 123) et qu'on aspire avec la bouche par l'extrémité B, le liquide s'élèvera dans la branche la plus petite et viendra s'écouler par l'extrémité B,

en raison du poids de la colonne liquide AB qui est plus considérable que celui de la colonne liquide AC. L'écoulement restera constant, tant que l'extrémité C plongera dans la liqueur.

Il suffira donc de poser cette dernière au niveau à peu près de la surface du précipité déposé ; puis, après aspiration ou amorçage, le siphon enlèvera tout le liquide surnageant sans agiter aucunement le dépôt contenu au fond du vase. (Voir fig. 124).

Pour éviter que l'aspiration produite par le siphonage enlève quelque peu du précipité, on recourbe l'extrémité C (Voir fig. 124) pour empêcher que son ouverture soit en regard de la couche supérieure du dépôt.

457. — Quand il s'agit d'opérer avec des liquides corrosifs, on emploie un siphon spécial (fig. 125) que l'on amorce en fermant l'extrémité B avec le doigt et aspirant par l'orifice D, jusqu'au moment où le liquide vient en O. On débouche alors l'extrémité B, et le liquide s'écoule.

458. — La décantation directe, ou celle par siphonage, exige une très grande quantité de liquide et un temps relativement assez long.

Aussi le procédé de la décantation seule, n'est-il pas généralement employé. On lui préfère la filtration et surtout la filtration accompagnée de la décantation.

Filtration.

459. — La filtration n'est rien autre qu'un tamisage humide, c'est-à-dire une opération mécanique qui permet de retenir la substance solide sur un filtre au travers duquel le liquide seul peut passer.

De toutes les opérations qu'il faut exécuter dans le laboratoire, c'est sans contredit l'une des plus fréquentes et des plus délicates.

Elle exige beaucoup de soins et une certaine habileté de pratique, quand surtout l'opération porte sur des séparations destinées à des dosages précis.

460. — La filtration peut s'exécuter de diverses manières.

1° La filtration au *blanchet* s'exécute en fixant aux quatre angles d'un cadre carré en bois nommé *carlet* (voir fig. 126), une

toile de fil, de coton ou même de flanelle, et versant sur cette toile le liquide à filtrer que l'on reçoit dans une terrine de terre ou de verre sur laquelle pose le carlet.

Les morceaux d'étoffes qui servent de filtre sont ourlés, et pourvus de quatre œillets qui s'engagent dans les pointes du carlet sans occasionner de déchirures.

Quelquefois on remplace le coton, le fil ou la flanelle par l'étamine ; il faut veiller cependant à ne point filtrer sur des tissus en laine des liqueurs fortement alcalines qui les attaquent rapidement. Il faut aussi ne point recueillir définitivement les premières portions du liquide filtré ; elles sont généralement troubles, et ce n'est que lorsque le liquide a gonflé les pores de l'étoffe, que la filtration donne une liqueur tout à fait limpide.

461. — 2° La filtration à la *chausse* s'effectue au moyen d'un long filtre en laine ou en feutre, auquel on a donné le nom de *chausse* ou de filtre d'Hippocrate.

Par sa forme haute et relativement étroite, ce filtre peut recevoir une grande quantité de liquide dont la pression favorise la filtration. Il s'attache à un cadre de bois comme le filtre précédent (fig. 127).

462. — 3° Les filtres de toile, de laine, de feutre ou de papier même, ne peuvent résister, quand on a à filtrer des liqueurs fortement acides ou fortement alcalines.

On procède alors de la manière suivante :

On dépose, au fond du pavillon d'un entonnoir en verre, un morceau de charbon poreux ou de pierre ponce recouvert de verre pulvérisé ou de sable bien tamisé et préalablement lavé; puis on verse le liquide dans l'entonnoir avec beaucoup de précautions, pour ne rien déranger à la substance filtrante (fig. 128).

On remplace parfois le sable ou le charbon par de l'amiante bien blanche ne renfermant aucune trace de matières étrangères susceptibles d'être dissoutes par les liqueurs sur lesquelles on opère.

463. — 4° Toutefois il arrive que les liquides à filtrer répandent de fortes vapeurs à l'air, ou sont d'une grande volatilité. Tel est le cas, pour l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, l'éther, etc.

On filtre alors ces liquides dans l'appareil suivant (fig. 129), dont la marche est très-facile à comprendre.

Un entonnoir en verre B, dont la partie supérieure est fermée, mais pourvue d'une tubulure G, vient s'adapter, au moyen d'un bouchon, dans une des tubulures F d'un flacon de Woolf A.

Un tube coudé CDE met en communication l'entonnoir et le vase A et un tube en S, figuré en H, permet d'introduire le liquide à filtrer.

On garnit l'intérieur de l'entonnoir d'un filtre de papier ou d'une couche filtrante poreuse, comme cela a été dit plus haut, et le liquide introduit, on ne tarde pas à voir la filtration s'opérer sans donner lieu à des vapeurs incommodes ou à des volatilisations regrettables, l'appareil étant clos de toutes parts.

Le flacon A se remplit petit à petit de la liqueur filtrée, qui déplace l'air qui y était contenu, et le force à remonter par le tube EDC jusque dans l'entonnoir où il vient prendre la place du liquide qui a passé.

464. — 5° Lorsqu'il s'agit de filtrer une matière grasse ou visqueuse, qui réclame une température assez élevée pour se maintenir en liquéfaction, on a recours à un appareil spécial (fig. 130), qui n'est autre qu'un double entonnoir, permettant d'emmagasiner, dans l'intervalle laissé libre, de l'eau ou de l'huile chaude, maintenue telle au moyen de la petite lampe à alcool D.

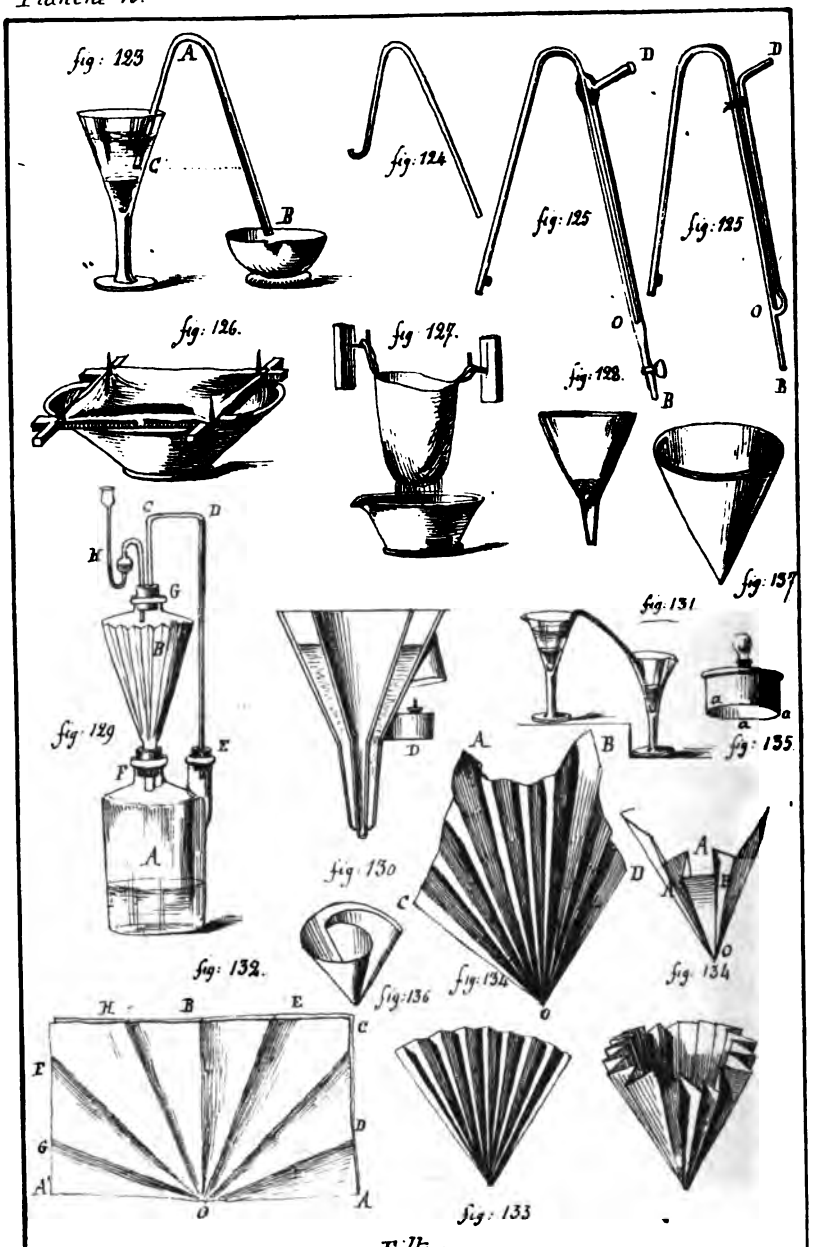
Les liquides aqueux contenant des corps gras, peuvent se filtrer sur des filtres en papier pourvu qu'on les ait humectés d'eau au préalable. En effet, le corps gras ou huileux reste dans le filtre et se sépare complétement du liquide aqueux qui passe au travers parfaitement limpide.

On peut même enlever l'huile qui surnagerait un liquide aqueux, au moyen d'un siphon de coton mettant en communication deux vases placés à des niveaux différents et dont le plus élevé (fig. 131) contient l'huile à siphoner.

465. — 6° La grande majorité des filtrations qu'on exécute dans les manipulations chimiques, se fait au moyen de filtres de papiers disposés dans des entonnoirs de verre.

466. — Le papier à filtrer que l'on emploie (papier Joseph)

Planche 15.



Filtres.

doit être chimiquement pur et ne contenir aucune substance attaquable par les liquides avec lesquels il est en contact. Malgré les précautions que l'on apporte dans la fabrication des papiers à filtrer, ceux-ci renferment presque toujours un peu de carbonate de chaux, parfois même du sulfate de chaux, qu'on parvient à éliminer par un lavage préalable à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique, puis à l'eau pure.

On s'assure de leurs qualités ou de leurs défauts en incinérant, dans une capsule de platine, un filtre lavé préalablement à l'eau acidulée.

L'incinération doit produire une cendre siliceuse parfaitement blanche, dont le poids, pour un filtre d'environ 12 centimètres de diamètre, ne doit pas dépasser 1 milligramme à 1 1/2 milligramme, c'est-à-dire environ 6 millièmes de son poids.

Ce papier n'est jamais collé et sa faculté d'absorption doit franchement s'accuser lorsqu'on le mouille avec la langue. Il doit avoir peu d'épaisseur, et présenter une grande régularité de fabrication dans tous ses points. Le papier blanc doit être préféré à tous les autres ; particulièrement au gris qui renferme beaucoup d'impuretés.

La moindre trace de matière ou de sel métallique qu'il renferme est accusée par un lavage auquel on le soumet dans de l'eau additionnée de gaz acide sulfhydrique. Ce dernier jouit comme on sait de la propriété de précipiter les métaux à l'état de sulfures.

467. — Les filtres en papier sont de deux espèces :

Le filtre à plis.

Le filtre uni.

Le filtre à plis accélère en général la filtration, et il est préférable d'y avoir recours lorsque le but de l'opération est d'obtenir le liquide filtré, sans tenir compte du traitement ultérieur du précipité.

Il s'exécute de la façon suivante :

On coupe un morceau de papier sous la forme d'un carré parfait. Ce carré plié en quatre donne exactement le centre O du filtre qui se trouve à la rencontre des deux plis que nous venons d'exécuter. (fig. 132).

Prenant ce centre comme départ, nous divisons autour de ce point chaque angle latéral en deux parties égales en repliant ces angles sur eux-mêmes. Ainsi j'amène OA sur OB et j'obtiens le pli OC, puis j'amène OA sur OC et j'obtiens le pli OD. J'ai par la même manœuvre les plis OE ; OF, OG, OH etc., sont obtenus en amenant OA' sur OB puis sur OF, etc., j'arrive ainsi à des moitiés d'angles droits, soit des angles de 45° dont je fais un côté rentrant et l'autre saillant. Je subdivise ensuite les angles de 45° en angles de 22 ½° puis enfin ceux-ci en angles d'environ 11° ce qui donne à mon filtre l'aspect d'un éventail double dont le développement curviligne, après coupure faite des angles diagonaux, me fournit le filtre terminé (fig. 133).

Mais il faut remarquer que les quatre angles A B C et D sont saillants et que contigus deux à deux ils forment deux conduits à fond plat ABO et CDO qui défigurent le filtre et qu'on enlève par un pli intermédiaire (fig. 134).

468. — Le filtre uni prend la forme exacte d'un cône régulier dont l'obliquité de la génératrice doit avoir la même inclinaison que celle du pavillon de l'entonnoir.

Nous recommandons pour obtenir ces filtres unis convenablement préparés, de couper au préalable le papier avec un patron déterminé, fait en cuivre sous forme de couvercle à bouton (fig. 135) et taillé en couteau sur tout son pourtour *a a a*.

On peut avoir à sa disposition plusieurs patrons de ce genre si l'on a l'habitude de faire des filtrations de volumes très variables.

Le papier coupé en rond est replié deux fois sur lui-même comme l'indique la fig. 136 puis séparant une des épaisseurs du papier on produit une cavité conique présentant un angle d'environ 60 degrés lorsque les plis exécutés sont parfaitement symétriques. Cet angle doit être ménagé de façon à produire la même inclinaison que celle de l'entonnoir. On y arrive aisément en fesant un pli irrégulier, et séparant l'épaisseur du papier qui est en avant, s'il faut un angle plus grand, celle qui est en arrière s'il faut un angle plus petit (fig. 137). L'angle de l'entonnoir doit avoir les deux tiers de l'angle du filtre fermé, pour que celui-ci adhère au verre sans soufflures ni plis.

Le filtre uni est d'un emploi préférable quand l'opérateur doit

recueillir exactement le précipité, le soumettre à des lavages soignés, et le dessécher ensuite pour le doser.

469. — Que le filtre soit à plis ou qu'il soit uni, il faut toujours l'introduire dans un entonnoir de verre dont le pavillon présente plus de capacité que celle du filtre.

Il doit y avoir au moins cinq à six millimètres de distance entre l'extrémité supérieure du filtre et le bord de l'entonnoir, (fig. 138) afin d'éviter la vaporisation du liquide qui ne manquerait pas de se produire si les bords du filtre dépassent l'entonnoir et afin de rendre le lavage ultérieur facile à exécuter.

470. — Les entonnoirs de verre doivent être choisis avec soin et ne présenter ni renflements ni soufflures. Leur pavillon doit avoir une inclinaison de 60 degrés et l'extrémité de leur bec être taillée en biseau. Il faut éviter de choisir des entonnoirs dont la paroi du pavillon fasse une ligne curvilique continue avec le tube d'écoulement (fig. 139). Il faut au contraire qu'il y ait entre le tube et le pavillon un arrêt brusque et défini, dont l'angle aide à soutenir le filtre (fig. 140).

Les entonnoirs sont ordinairement placés sur des supports en bois, en fonte ou en cuivre, à bras mobiles et faciles à fixer sur une tringle verticale à l'aide d'une vis de pression. Des ouvertures coniques permettent de les maintenir bien immobiles pendant la filtration (fig. 141).

Règles pour opérer la filtration.

471. — Nous avons dit au début du chapitre de la filtration que cette opération est l'une des plus fréquentes et des plus délicates des manipulations chimiques.

C'est bien plus l'omission des précautions que nous allons indiquer qui compromet le succès de l'opération, que la difficulté de l'opération elle-même.

C'est ainsi qu'il faut, avant d'y procéder, soumettre le précipité à un sérieux examen, et reconnaître s'il est cailleboté, floconneux, gélatineux, cristallin ou pulvérulent.

472. — Si le précipité est fort tenu et pulvérulent à la fois, il sera prudent de le laisser déposer assez longtemps et de décanter sur le filtre le liquide éclairci par le repos, avant de filtrer la masse pulvérulente. Souvent, malgré cette précaution, le

liquide passe encore trouble; il faut s'assurer alors si la précipitation ne serait pas plus complète à chaud, ou si l'introduction d'un agent modificateur du liquide à filtrer ne favoriserait pas l'agglomération du précipité, ainsi que nous l'avons vu au n° 436.

473. — On n'a pas à craindre les mêmes inconvénients avec les précipités floconneux, gélatineux ou cristallins. Cependant ils rendent parfois la filtration lente et difficile; on y remédie par une décantation suivie d'une filtration à chaud si possible.

474. — On a soin de s'assurer, avant la filtration, du lavage auquel le filtre a été préalablement soumis; lorsque cela est nécessaire, on peut laver directement ce dernier posé dans l'entonnoir en le remplissant d'eau distillée chaude additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique; puis lavant à l'eau distillée pure jusqu'à ce que les dernières gouttes du liquide qui passe n'aient plus de réaction acide sur le papier de tournesol.

475. — La liqueur à filtrer est introduite ensuite au moyen d'une baguette de verre le long de laquelle elle s'écoule, comme nous l'avons dit au n° 387. On ne verse que jusqu'à un centimètre environ du bord supérieur du filtre, puis on attend que cette première portion ait filtré avant d'en introduire une seconde, pour laquelle on observe les mêmes précautions. On continue ainsi, en ayant soin de ne pas introduire la baguette de verre dans le vase où se trouve le précipité, pour ne pas remuer ce dernier, ni déranger la décantation.

On peut placer provisoirement cette baguette dans un verre à pied qu'on lavera en même temps que le vase où se trouve le précipité ou, ce qui est mieux, on la dépose sur l'entonnoir comme l'indique la figure 142.

476. — Le précipité ne doit jamais occuper dans le filtre plus des deux tiers de sa capacité, sans cela il deviendrait difficile à laver et surtout à bien dessécher. Mieux vaut, si la chose est nécessaire, employer un second filtre.

477. — Le liquide qui passe au travers du filtre est reçu dans des ballons, des matras ou des vases de Berlin.

Si l'on emploie ces derniers, il faut veiller à ce que le bec d'écoulement de l'entonnoir soit placé contre la paroi du vase,

afin d'éviter les projections qui se produisent infailliblement lorsque le liquide tombe goutte à goutte sur la nappe filtrée (fig. 143).

C'est même ce qui nous engage à conseiller aux manipulateurs qui sont appelés à faire des opérations analytiques, à filtrer le moins possible dans des vases de Berlin et à remplacer ceux-ci par des matras, dont le col étroit dans lequel s'engage le tube d'écoulement de l'entonnoir, garantit contre ce genre de déperditions trop fréquentes dans ces manipulations.

478. — Nous ajouterons qu'il est toujours prudent de couvrir l'entonnoir pendant la filtration, afin de soustraire le précipité à l'action de la poussière ou des vapeurs qui séjournent souvent dans un laboratoire. On se sert pour cela de disques en verre perforés dans le milieu ou sur le pourtour latéral.

479. — Il arrive quelquefois que le précipité qu'on veut verser sur le filtre reste attaché par petites quantités aux parois du vase où il a déposé.

Il est facile d'enlever ces traces de matières quand on a opéré comme nous l'avons indiqué au n° 441, c'est-à-dire quand on a précipité dans des vases de Berlin et non dans des matras. Avec une baguette de verre ou une plume dépourvue de presque toutes ses barbes, on arrive à les enlever. Mais si l'on a fait usage de ballons ou de matras, la chose devient plus difficile et souvent même impossible.

Il faut alors essayer d'injecter un filet d'eau sur ces restes du précipité, et pour cela on se sert de l'appareil de la figure 144 nommée *pissette* ou *fontaine à compression*, que l'on emploie également pour le lavage du précipité et sur lequel nous allons revenir. Si l'on n'y réussit pas, le mieux est de redissoudre le précipité adhérent dans un réactif approprié puis de le précipiter à nouveau. Il faut cependant remarquer que ce moyen n'est pas applicable pour des corps qui n'ont pas de dissolvant, comme le sulfate de baryte.

Lavage des précipités.

480. — L'appareil employé au lavage des précipités est la *pissette* ou *fontaine à compression* (fig. 144).

Elle se compose d'un matras dont la tubulure est armée

d'un fort bouchon percé de deux trous, par le premier desquels passe un tube coudé *ab* dont l'extrémité *a* est effilée, et dont l'extrémité *b* pénètre jusqu'au fond du vase ; sur le second trou est fixé un autre tube *cd* également coudé, mais à angle obtus, plus court que le précédent et dont l'extrémité *c* est rodée pour pouvoir être introduite sans danger dans la bouche.

La manœuvre de l'appareil est simple. En soufflant par le tube *cd* la pression force le liquide à monter dans le tube *ab* et à venir sortir en *a* sous forme d'un filet assez énergique.

La pissette offre aussi l'avantage de pouvoir être chauffée et de permettre par conséquent à l'opérateur de laver à l'eau chaude les précipités obtenus, ce qui les débarrasse beaucoup plus vite des substances salines qui y sont adhérentes. Pour rendre l'appareil facile à manier, quand il doit contenir de l'eau très-chaude, on le garnit soit d'une poignée de bois maintenue par du fil de laiton, soit simplement d'une torsade en ficelle (voir fig. 145).

481. — Lorsque l'opération du lavage réclame l'entraînement de parcelles du précipité qui ont pu rester adhérentes aux parois ou au fond du vase, il est souvent nécessaire de diriger le jet liquide de la pissette presque verticalement; cette manœuvre, impossible, avec la pissette primitivement construite, est praticable dans toutes les inclinaisons désirables au moyen de l'appareil (fig. 146) dans lequel la branche effilée du tube devient mobile dans un ajustage en caoutchouc.

482. — Dès que tout le précipité est bien rassemblé sur le filtre et que les dernières portions de la liqueur ont fait reconnaître qu'il est convenablement égoutté, on procède au lavage.

L'opérateur doit toujours diriger le jet de la pissette sur le pourtour supérieur du filtre sans se préoccuper du dépôt. Si cependant ce dernier semblait se crevasser ou laisser des sinuosités au travers desquelles l'eau passerait sans laver complétement la matière, l'opérateur peut alors par l'action du jet de la pissette chercher à étaler parfaitement le précipité. Il a soin surtout de ne jamais insuffler trop d'eau à la fois, mais de renouveler souvent l'opération ce qui accélère considérablement le lavage.

483.— Lorsque le précipité a été formé dans une liqueur co-

Planche 16.

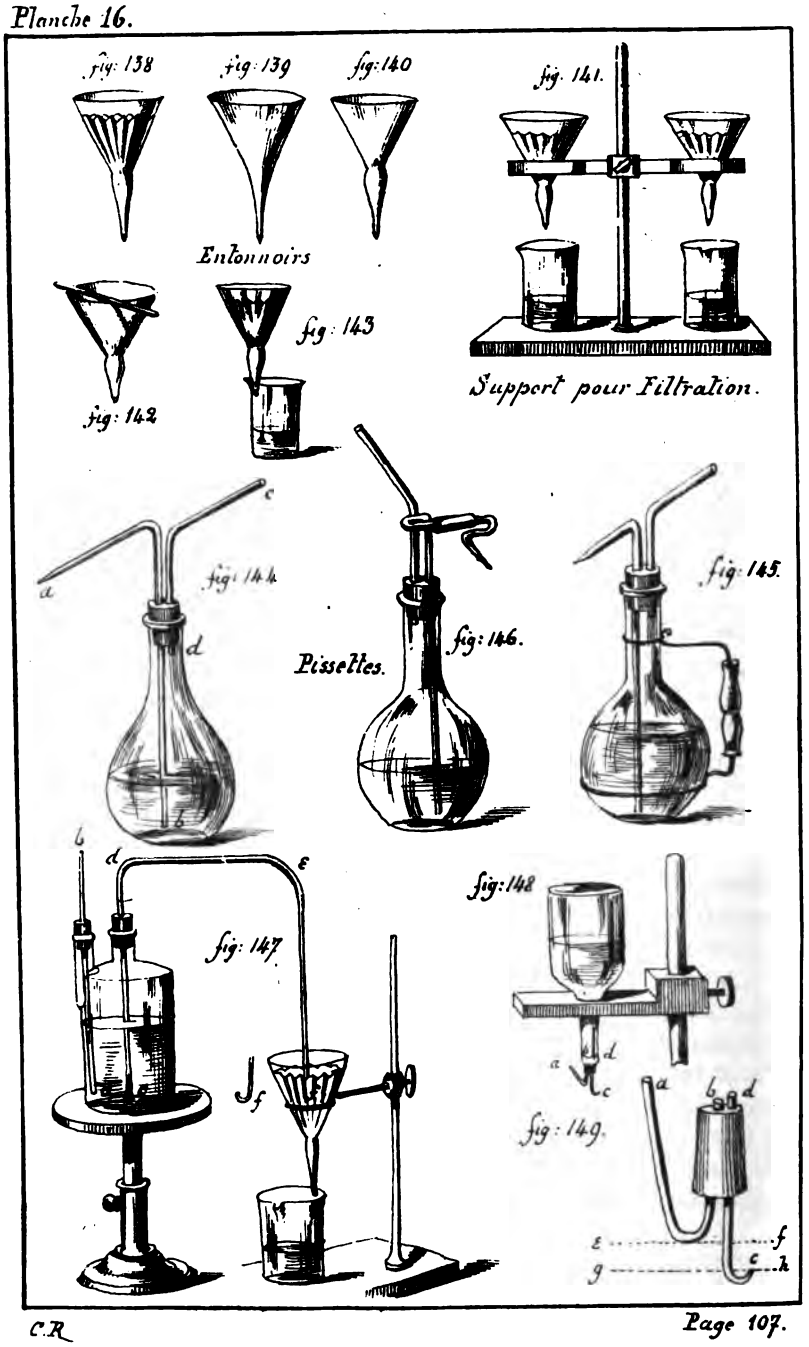


fig: 138
fig: 139
fig: 140
Entonnoirs
fig. 141.
Support pour Filtration.
fig: 142
fig: 143
fig: 144
fig: 145.
Pissettes.
fig: 146.
fig: 147
fig: 148
fig: 149.

lorée, on peut se rendre un compte assez exact des progrès et de la valeur du lavage. La décoloration du papier doit être absolue non seulement quand le filtre est humecté, mais surtout quand on le laisse sécher.

Mais comme dans la généralité des cas, les liquides filtrants sont des dissolutions salines incolores, les lavages ne peuvent donner aucun indice à la vue pour attester de leur complète exécution.

484. — Il faut toujours, et tant avec les solutions colorées, qu'avec les incolores, s'assurer d'une manière certaine que le terme de l'opération est arrivé. Il suffit pour cela de soumettre à l'évaporation lente sur une feuille de platine une goutte du dernier liquide qui passe, et de constater s'il y a ou non résidu.

Nous insistons fortement sur ce contrôle indispensable sans lequel l'opérateur ne peut sainement constituer sa conviction, ni fortifier sa conscience.

485. — Gay-Lussac a imaginé un appareil qui produit un lavage continu (fig. 147). Un flacon à deux tubulures porte un tube droit *ab* pour permettre l'introduction de l'air atmosphérique et un autre tube *cdef* formant siphon et ayant son extrémité *f* introduite dans l'entonnoir où se trouve le précipité à laver.

L'extrémité inférieure C du tube siphon se trouve un peu au-dessous du niveau de l'orifice *a* du tube droit et c'est la différence entre ces deux niveaux, qui permet l'amorçage et le fonctionnement du siphon. Le liquide, en s'écoulant dans le filtre, peut y affluer de façon à remplir l'entonnoir et à devancer ainsi la filtration qui s'accomplit. Mais par la disposition indiquée le liquide ne pourra s'élever au-dessus du plan horizontal passant par *a*, parce que les branches du siphon redeviendraient égales et qu'il ne fonctionnerait plus.

D'habitude on recourbe la pointe *f* du siphon pour que le liquide de l'entonnoir ne puisse se mélanger à l'eau pure qui jaillit verticalement.

486. — Berzelius a aussi imaginé un appareil à lavage continu, mais établi sur un principe tout autre que le précédent.

Un flacon rempli d'eau et armé à sa tubulure d'un bouchon

porteur de deux tubes *ab* et *cd* disposés comme le montre la figure 148, est renversé sur un support à filtrer et introduit dans l'entonnoir où le lavage doit s'exécuter. Pour réaliser les conditions voulues par la marche de l'appareil, on a soin, au moment de cette introduction, de remplir d'eau le filtre en question.

En raison de la capillarité qui agit aux deux extrémités *b* et *c* (fig. 149) et qui s'oppose à l'écoulement du liquide, l'eau ne sort pas de l'appareil quand on le renverse et qu'on l'abandonne à l'air. Il y a cependant un siphon véritable établi par la construction, mais cette force de la capillarité est suffisante pour équilibrer l'action de la colonne *fh* qui déterminerait l'action du siphon.

Dès que l'orifice *c* qui doit plonger dans le filtre, est mis en contact avec de l'eau ou un corps humide, la force d'adhésion de l'eau s'ajoute à l'action de la colonne active *fh* du siphon et détermine l'écoulement du liquide.

Celui-ci ne s'arrête que lorsque le niveau dans l'entonnoir, est arrivé au-dessus de la ligne *gh*, parce qu'alors la colonne active du siphon n'est plus suffisante pour vaincre la force de capillarité dont nous avons parlé. Les deux tubes *ab* et *cd* étant indépendants l'un de l'autre, il est facile d'arriver par tatonnements, à déterminer convenablement la hauteur *fh* entre les deux niveaux, en haussant ou en abaissant le tube *cd*.

487. — Ce que nous venons de dire de ces appareils à lavage continu, de leur marche et de leur construction, prouve suffisamment qu'ils ne peuvent être mis en usage que lorsque les lavages doivent durer longtemps et qu'ils s'appliquent à des précipités volumineux.

Il n'est pas d'ailleurs inutile de remarquer que ces lavages continus sont moins efficaces que les lavages intermittents.

488. — Pour les opérations habituelles du laboratoire, et surtout pour les travaux analytiques, on préfère avec raison les lavages à la pissette.

Nous recommandons du reste, dans la plupart des cas, de n'exécuter la filtration qu'après une décantation et un lavage préparatoire dans le vase où se trouve le précipité. Pour opérer dans les meilleures conditions, voici comment il faut procéder.

489. — Le précipité déposé dans le vase où il s'est formé, ayant

été, par une première décantation, débarrassé de la liqueur primitive qu'on a déversée sur le filtre, est lavé dans ce même vase avec de l'eau chaude si possible. On l'arrose d'eau avec la pissette en cherchant à ramener toutes les traces solides du précipité dans le fond du vase. Si la nature du précipité le permet, on le fait bouillir quelques instants avec l'eau de lavage, puis on le laisse déposer convenablement, et on décante ensuite le liquide clair pour le filtrer. On exécute un second lavage, puis un troisième et un quatrième dans les mêmes conditions, si le précipité n'est pas reconnu entièrement débarrassé du liquide salin où il a été formé. L'évaporation d'une goutte de la dernière eau de lavage, sur une feuille de platine renseigne complétement l'opérateur à cet égard. Quand le terme de l'opération est déterminé, on verse le précipité complet sur le filtre puis on termine par un lavage à la pissette.

Cette méthode de décantations et de lavages intermédiaires est très-féconde en heureux résultats. Aussi nous la recommandons vivement à tous les commençants.

Traitement ultérieur des précipités.

490. — I. *Dissolution.* Il peut parfois être utile de redissoudre certains précipités que l'on a filtrés et lavés entièrement.

Cette opération peut se faire de deux manières: soit en trouant le filtre avec une baguette de verre, et amenant le précipité délayé sous le jet de la pissette dans un vase contenant le dissolvant choisi; soit, et ce procédé vaut mieux, en versant sur le filtre de l'eau distillée chaude additionnée du dissolvant nécessaire de façon à couvrir entièrement le précipité ; puis faisant repasser la liqueur filtrée sur le précipité jusqu'à ce que tout ait disparu. Un lavage final enlève la moindre trace de sel formé, et on reconnaît ce lavage comme entièrement terminé, par l'évaporation d'une goutte du dernier liquide.

Le dissolvant étant, dans la généralité des cas, un acide, l'opérateur ne doit pas craindre de l'employer en excès pour garantir une entière dissolution du précipité.

Il pourra toujours, par une évaporation à siccité ou à consistance sirupeuse, puis une reprise par l'eau, ramener la liqueur à un suffisant état de neutralité.

491. — II. *Dessication et calcination.*

Chacune de ces opérations faisant partie de celles que nous avons dénommées du terme générique d'*élimination*, nous renvoyons nos lecteurs au chapitre VII qui traite spécialement cette matière.

PROCÉDÉS DE FILTRATION ACCÉLÉRÉE.

492. — Depuis quelque temps, surtout depuis que l'emploi des filtres unis en papier s'est généralisé dans les opérations de chimie analytique, on a imaginé d'accélérer la filtration en augmentant la pression atmosphérique par voie d'aspiration au-dessous du filtre.

Plusieurs appareils ont été imaginés à ce sujet, et bien qu'en réalité on arrive à augmenter la vitesse de l'écoulement du liquide, il n'en est pas moins vrai que l'encombrement de ces appareils, leur manœuvre un peu embarrassante, et enfin les dangers qu'il y a de déchirer quelquefois les filtres soumis à une aspiration trop énergique, sont autant de causes qui font souvent que l'opérateur néglige de recourir à ces procédés.

Nous constaterons cependant qu'ils peuvent, à certains moments, rendre d'utiles services et c'est pourquoi nous les décrirons.

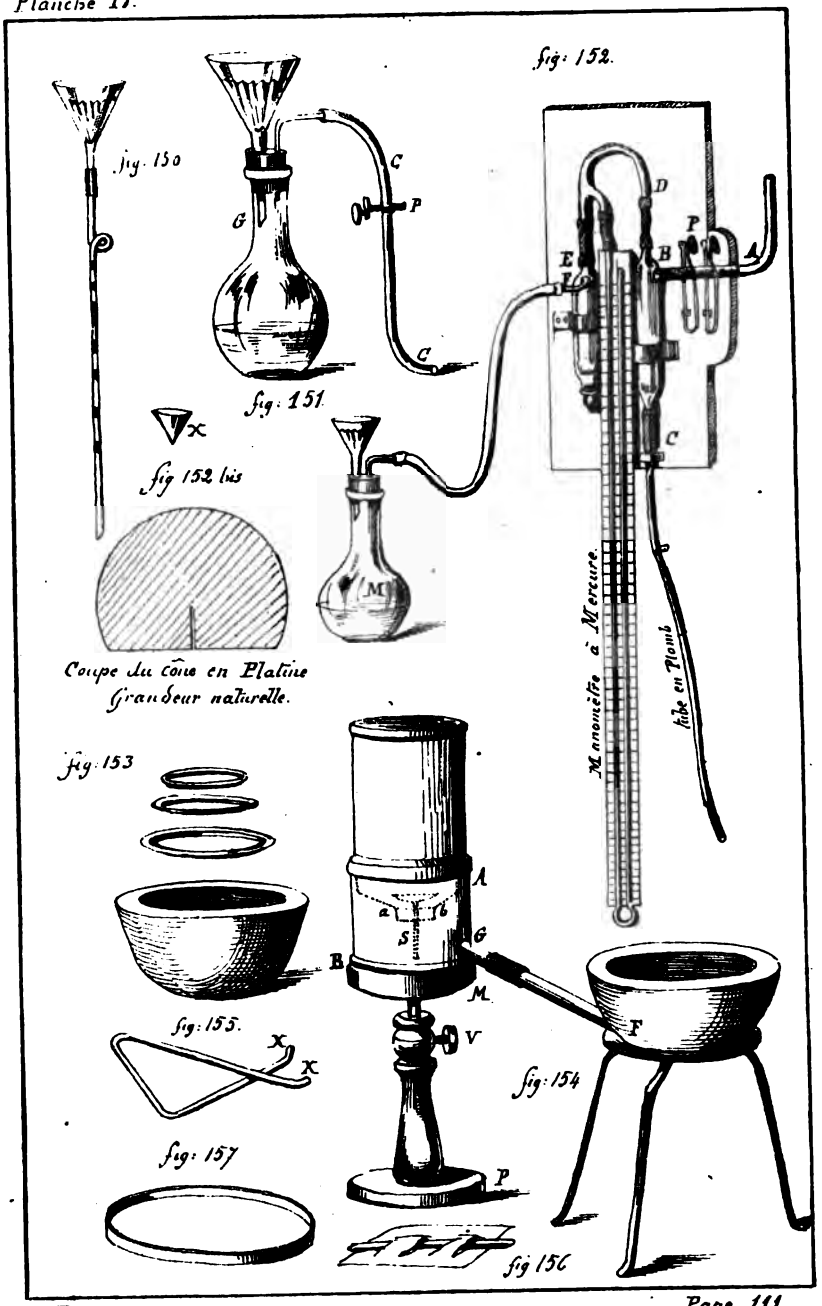
493. — Un moyen très-simple d'augmenter la rapidité de la filtration est de mettre en communication au moyen d'un morceau de tube en caoutchouc, le tube d'écoulement de l'entonnoir avec un long tube de même diamètre et formant une courbure sur lui-même en A (fig. 150).

En filtrant, la liqueur, forme une série de colonnes liquides dont la hauteur et le poids déterminent une aspiration réelle au-dessous du filtre ; mais il faut pour cela que l'adhérence de ce dernier aux parois de l'entonnoir soit absolue, et que l'air ne puisse passer entre eux.

L'inconvénient de ce système est la hauteur du tube aspirateur qui rend embarrassantes la décantation du liquide sur le filtre, et la réception du liquide filtré.

494. — L'appareil suivant est préférable. Sur le goulot d'un matras s'ajuste un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un passe le tube d'écoulement de l'entonnoir G (fig. 151) ;

Planche 17.



C.R.

l'autre est traversé par un morceau de tube coudé sur lequel on ajuste un tube de caoutchouc C pourvu d'une pince P.

Le liquide versé sur le filtre, on ouvre la pince, on aspire avec la bouche par l'extrémité du tube en caoutchouc, et quand le vide est fait on referme la pince. La filtration s'accélère et quand on aperçoit qu'elle se ralentit on recommence l'aspiration comme précédemment.

Le reproche que l'on fait très-justement à ce moyen est de ne pouvoir être utilisé dans des filtrations où le liquide répand des vapeurs incommodes. On conçoit, en effet, qu'alors l'aspiration avec la bouche ne soit plus possible.

En outre cette aspiration n'est qu'intermittente.

495. — C'est pour ces doubles raisons que l'on produit maintenant l'aspiration au moyen d'une *trompe* de verre facile à installer dans un laboratoire. Sur un tube vertical en verre ayant un centimètre et demi de diamètre BC (fig. 152) vient se placer un bouchon en caoutchouc portant un tube coudé DF plus petit de diamètre que le précédent, dans lequel il pénètre jusqu'en E.

Au même tube BC est adapté en A une tubulure armée d'un tube de caoutchouc par lequel arrive un courant d'eau constant réglé par la pince ou le robinet P.

Le tube coudé DF est mis en communication avec le matras M porteur du filtre, organisé comme nous l'avons dit tantôt.

Enfin le tube BC est relié avec un long tube de 2 à 3 mètres, en verre ou en plomb qui vient plonger dans un réservoir d'eau.

L'action de la trompe se manifeste dès que l'on ouvre la pince P; et bientôt l'aspiration, commencée sous une pression de 1 ou de 2 centimètres de mercure au plus, prend une puissance beaucoup plus énergique surtout lorsque le précipité est à peu près desséché.

Nous recommanderons à l'opérateur, pour éviter les déchirures si fréquentes des extrémités des filtres, de consolider ces dernières au moyen d'un petit cornet de platine X, qu'on introduit au fond du pavillon de l'entonnoir.

CHAPITRE VII.

ÉLIMINATION.

496. — L'élimination a pour but d'enlever à une substance quelconque solide, liquide ou gazeuse, un ou plusieurs principes que l'on ne conserve pas.

Cette opération peut s'exécuter de cinq manières différentes; elle prend alors un nom qui lui est propre et que le langage chimique a conservé pour mieux définir sa véritable destination.

L'élimination s'exécute :

1° Par évaporation.
2° Par dessication.
3° Par calcination.
4° Par réduction.
5° Par grillage.

Évaporation.

497. — L'évaporation a pour but d'éliminer un liquide volatil et dissolvant pour obtenir la substance solide qu'il maintenait en dissolution.

Elle se rapproche sensiblement de la distillation. Mais elle en diffère en ce que la distillation recueille avec précaution le liquide éliminé, tandis que l'évaporation n'en tient aucun compte.

498. — L'évaporation consiste donc à enlever *complétement* la masse liquide renfermant le corps solide en dissolution ; tandis que l'on nomme *concentration* l'opération qui n'enlève seulement qu'une certaine quantité du liquide qui constitue la dissolution.

499. — La concentration est très-souvent employée dans les manipulations chimiques. Nous y avons eu recours dans la cristallisation par voie humide pour faire cristalliser des dissolutions salines (voir n° 407), et dans la précipitation pour rendre plus insoluble le précipité à produire dans un liquide trop étendu, N° 435.

500. — L'évaporation peut se faire soit à la température ordinaire, et alors elle est dite *spontanée*, soit dans le vide produit

par la machine pneumatique, soit enfin au moyen de la chaleur.

501. —Les appareils que l'on emploie sont les verres de montre qui ne peuvent servir que pour évaporer de petites quantités de liquide, les capsules, les vases de Berlin, les bassines et les terrines.

Nous renvoyons aux nos 370 et suivants pour tout ce que nous avons déjà dit de ces appareils.

502. — L'évaporation spontanée s'effectue en exposant à l'air une dissolution saturée et disposant les choses de façon à obtenir un renouvellement continuel de l'air qui passe sur la dissolution..

Plus ce renouvellement de l'air est actif, mieux l'évaporation s'effectue.

En effet, on sait parfaitement qu'un linge mouillé étendu au vent se dessèche plus rapidement que s'il reste plié dans une armoire.

Malgré la simplicité de son exécution, l'évaporation spontanée n'est guère employée dans les travaux du laboratoire.

Cependant on y a recours lorsque la substance dissoute qui doit former le résidu peut s'altérer sous l'influence de la chaleur.

503. — L'évaporation dans le vide au moyen de la machine pneumatique n'est pas non plus très-employée dans les travaux du laboratoire.

Quand les substances sont altérables par l'oxygène de l'air ambiant, il faut bien y recourir.

A cet effet, on place sur le plateau de la machine pneumatique, une cloche ayant une capacité assez considérable, dont le bord bien rodé et enduit d'un peu de graisse permet une adhérence parfaite avec le plateau qui la reçoit. Sous cette cloche on pose la capsule renfermant le liquide à évaporer, et un vase de Berlin contenant, soit de l'acide sulfurique concentré, soit du chlorure calcique fondu, soit enfin, des morceaux de chaux vive. La qualité hygroscopique de ces matières permet l'absorption des vapeurs que répand le dissolvant.

504. — L'évaporation par la chaleur est celle qui est le plus usitée ; nous devons dès lors la détailler plus complétement.

Elle peut se faire à des températures différentes, suivant la plus ou grande facilité qu'a la liqueur de se décomposer. Ainsi l'évaporation se fait au bain-marie, au bain de sable, ou enfin à feu nu.

Bain-marie.

505.—L'appareil dans lequel se fait l'évaporation au bain-marie se compose d'une capsule de cuivre étamé à rebord, dans laquelle on introduit de l'eau aux 2/3 environ de sa capacité (fig. 153); sur le rebord vient se poser horizontalement, une série d'anneaux légèrement coudés, qui ferment la partie supérieure en ne laissant libre que l'échancrure nécessaire, *ab*, au passage de la capsule D qui renferme le liquide à évaporer.

La capsule en cuivre est chauffée sur une lampe à gaz dont la chaleur amène promptement l'ébullition de l'eau. La vapeur d'eau sort par les petits trous latéraux X. La température de l'eau bouillante étant de 100 degrés, il s'en suit que la capsule qui renferme le liquide à réduire est maintenue à une température voisine, mais un peu inférieure à 100 degrés.

506. — Il arrive que la vaporisation de l'eau s'effectue complétement sans que l'opérateur s'en aperçoive. On obvie à ce danger par l'emploi du bain-marie à niveau constant.

Celui-ci se compose d'un réservoir en verre ou en zinc AB (fig. 154), fixé sur un plateau mobile PM armé d'une vis de pression V qui sert à le fixer au niveau convenable. A la partie inférieure du réservoir AB, en G, se trouve une tubulure étroite que l'on met en communication, au moyen d'un ajustage de caoutchouc, avec le fond du bain-marie F.

Pour alimenter le réservoir AB, on lui adapte un vase proviseur en verre ou en zinc qui repose sur le bord du réservoir et dont l'orifice *ab* est armé d'une soupape à tige verticale S.

Cette tige en venant butter contre le fond du réservoir maintient la soupape ouverte ; celle-ci laisse passer le liquide du vase proviseur qui se répand dans le réservoir et en même temps dans la capsule du bain-marie. On en règle le niveau en élevant ou abaissant le plateau PM.

507. — Il est convenable de ne faire les évaporations que dans un local affecté expressément à ce travail, et bien à l'abri des poussières ou de toutes autres impuretés qui souillent les liquides à évaporer.

Si l'on ne peut obtenir cette condition, il faut couvrir le bain en évaporation au moyen d'une feuille de papier à filtrer placée sur un triangle fait d'un tube de verre dont les extrémités XX sont recourbées (fig. 155). Le triangle posé sur la capsule, reçoit la feuille de papier que l'on maintient par une baguette de verre intercalée entre les extrémités X du tube.

On peut aussi passer simplement une baguette de verre par des ouvertures faites dans une feuille de papier et placer le tout horizontalement sur la capsule. (Voir fig. 156).

Enfin on peut tendre une feuille de papier à filtrer sur un cercle en bois contre lequel on l'emprisonne avec un second cercle de bois un peu plus large que le précédent (fig. 157). Le petit tambour formé ainsi, est un excellent couvercle qui répond à toutes les exigences, pourvu que le papier ait été au préalable lavé à l'eau acidulée pour lui enlever toute trace de substance étrangère.

508. — L'évaporation au bain-marie ne se fait pas seulement au moyen de l'eau bouillante. On peut, en effet, remplacer celle-ci par la vapeur qui produit la même chaleur ou par l'huile dont le point d'ébullition, supérieur à celui de l'eau, permet d'évaporer à une température voisine de 300 degrés, terme de son ébullition.

On peut même, dans le cas d'emploi d'un bain-marie à l'eau, lui ajouter une légère couche d'huile qui, en arrêtant un peu la volatilisation, force la température de cent degrés à s'augmenter un peu.

509. — Enfin les dissolutions salines en ébullition peuvent aussi fournir des températures supérieures à 100 degrés. Ainsi les dissolutions saturées de

Crême de Tartre	donnent	101°	centigrades.
Alun	»	104°	»
Borax	»	105°,5	»
Sel de cuisine	»	106°,9	»
Tartrate de potasse	»	112°	»
Chlorure ammonique	»	113°,5	»
Nitrate potassique	»	114°	»
Carbonate potassique	»	140°	»

510. — *Bain de sable.*

Le bain de sable communément employé se compose d'une calotte hémisphérique aplatie en tôle de fer renfermant du sable lavé et desséché, qu'on chauffe directement sur la lampe à gaz ou à alcool ou même sur un fourneau. (Nos 309, 310, 303, 270).

Il convient que le sable soit parfaitement homogène et sec pour qu'il ne s'attache pas aux parois des vases avec lesquels il est en contact.

Dans un laboratoire un peu vaste, le bain de sable est posé directement sur un fourneau alimenté à la houille, et surmonté d'une cage vitrée qui communique avec une cheminée d'appel par où s'échappent les vapeurs au fur et à mesure qu'elles se forment.

L'évaporation au bain de sable permet l'emploi des capsules en porcelaine, en verre, en grès et en métal. Les premières sont cependant préférables aux secondes, à cause de leur peu de résistance aux changements brusques de température. Il est bon de toujours régler la chaleur de la lampe de façon à ne pas provoquer l'ébullition tumultueuse de la liqueur; et à cet effet l'opérateur veillera à ce que la capsule ne soit remplie qu'aux deux tiers de sa capacité, pour empêcher toute projection qui amènerait infailliblement la rupture du vase.

511. — *Evaporation à feu nu.*

Elle ne peut s'effectuer que dans des vases en métal qui supportent facilement les alternatives de température. Ce sont généralement les capsules ou les bassines de fonte, de cuivre, ou de platine que l'on emploie. Encore recommandons-nous de les chauffer sur une toile métallique plutôt qu'à feu nu, pour mieux répartir l'action de la chaleur, et éviter pour la fonte les fendillements dont nous avons parlé au n° 374.

512. — *Conduite de l'évaporation.*

Le but de l'évaporation est, nous l'avons vu, d'obtenir solide la substance que le liquide dissolvant maintenait en dissolution. Or, si cette substance s'y trouve en quantité assez considérable et si dès lors la dissolution à évaporer, est concentrée, il ne tardera pas à se produire un précipité dans la liqueur.

Il faut que l'attention de l'opérateur se porte alors sur la tem-

pérature à laquelle il agit; celle-ci produira des pertes par projection, si elle est trop élevée, parce que le dépôt solide formé, empêche la répartition uniforme de la chaleur, et qu'il amène des explosions de vapeur qui se traduisent en soubresauts parfois violents. Il remédie à cet inconvénient en agitant le liquide constamment et en diminuant le feu progressivement.

Quelquefois, la surface du liquide se couvre d'une croûte solide qui empêche l'émission des vapeurs et contrarie ainsi l'évaporation. Ce fait arrive fréquemment avec les dissolutions salines. Il faut briser cette croûte avec un agitateur en verre, chaque fois qu'elle se forme, et veiller à ce qu'elle ne se solidifie pas trop, sans cela elle serait projetée hors du vase par la tension des vapeurs formées.

513. — L'évaporation *à siccité* demande aussi des précautions minutieuses.

Lorsque la matière est devenue pâteuse, il faut amoindrir l'action de la chaleur, et la répartir uniformement dans la masse, par une agitation continuelle dans toutes ses parties. Il faut surtout éviter que la matière voisine des parois chauffées se solidifie fortement, parce qu'elle s'attache à l'appareil, devient difficile à enlever après l'évaporation, et occasionne quelquefois la rupture de la capsule lorsqu'on ramène sur elle les portions encore humides de la substance.

Il faut aussi, dans l'évaporation à siccité, que l'opérateur tienne compte de la décomposition plus ou moins facile du résidu, par la chaleur. C'est l'observation qu'il fera de cette propriété qui lui dictera l'emploi du bain-marie, du bain de sable, ou du feu nu dans l'évaporation.

La dessication complète du résidu se fera comme il est dit au paragraphe suivant, traitant de la dessication.

514. — L'application de la chaleur à un liquide, peut quelquefois y provoquer un dégagement de bulles de gaz, qui entraînent des gouttelettes et occasionnent des pertes sérieuses.

Dans ce cas, l'évaporation pourra se faire dans un ballon à col large, incliné sur le bain de sable, ou dans une capsule ou un vase de Berlin surmonté d'un entonnoir à diamètre un peu moindre que celui du vase (fig. 158) ; de cette façon les gouttelettes se condensent sur le pavillon de l'entonnoir ou sur le col du ballon, et viennent retomber dans la liqueur chauffée. (Voir nos 396 et 397.)

515. — Nous avons dit, au chapitre de la dissolution, les précautions qu'il fallait observer quant au choix et la nature de la substance du vase qui doit servir pour l'opération (nos 370 à 382). Nous n'y reviendrons ici que pour déclarer que les mêmes précautions sont plus urgentes encore pour l'évaporation.

En effet, la nature de la matière dont le vase est fait, a plus d'influence qu'on ne le croit généralement, dans l'altération du liquide à évaporer.

L'eau distillée même, enlève aux vases en verre des traces très-pondérables des matières constituantes du verre.

Suivant Frésénius, 1 litre d'eau qui a bouilli longtemps dans un vase en verre, lui enlève environ 14 milligrammes de substances, et dans un vase en porcelaine un demi milligramme seulement.

C'est surtout quand cette eau renferme un peu d'alcali, que son action dissolvante devient énergique et compromettante pour l'opération.

Il n'en est pas de même pour les acides étendus qui attaquent moins violemment que les alcalis.

La porcelaine est en général moins susceptible de se détériorer que le verre avec les liqueurs alcalines ; c'est précisément le contraire avec les liqueurs acides.

S'il s'agit donc d'analyses, il faudra autant que possible faire les évaporations dans les capsules de platine et d'argent et tenir compte de ce que nous avons dit aux nos 244, 380 et 381, concernant les précautions que nécessite leur emploi.

516. — Quand l'évaporation a pour but le dosage à la balance de la substance que le liquide tenait en dissolution, elle peut-être commencée à feu nu, ou au bain de sable avec les précautions que nous avons indiquées plus haut. Mais elle doit être achevée au bain-marie et dans la capsule où le résidu sera pesé. D'ordinaire ce sont les capsules de platine que l'on emploie pour ces opérations, et si les quantités de liquide à évaporer, sont considérables, on en opère la concentration dans une capsule de porcelaine, puis on transvase la liqueur suffisamment concentrée dans la capsule de platine où l'on continue l'évaporation suivie de la dessication.

2° DESSICATION.

517. — Cette manipulation a pour but d'enlever à une substance les dernières quantités d'eau ou de dissolvant qu'elle pourrait retenir et qui contrarieraient les opérations ultérieures.

Elle s'exécute de différentes manières selon la quantité de substance à dessécher, la température à laquelle celle-ci se décompose, et enfin suivant son pouvoir hygrométrique.

518. — Les substances qu'une faible température parvient à décomposer doivent être desséchées sous la cloche d'une machine pneumatique et en présence de corps qui absorbent l'humidité comme nous l'avons dit pour l'évaporation.

519. — Cependant on parvient à leur enlever l'humidité à la longue en les plaçant sous les *exsiccateurs*; s'il faut plus de temps pour arriver à une dessication complète, en revanche les matières une fois desséchées se conservent telles, tant qu'elles sont sous l'appareil.

520. — L'exsiccateur le plus employé se compose d'une plaque de verre (fig. 159) dépolie sur laquelle se pose une cloche dont les bords sont rodés et enduits de suif. Sous cette cloche est placé un vase cylindrique de peu de hauteur, contenant au quart de son volume, de l'acide sulfurique concentré et portant un disque en fer blanc percé de trous destinés à recevoir les verres de montre ou les capsules contenant les substances à dessécher ou à préserver de l'humidité.

521. — L'exsiccateur que nous venons de décrire est fixe, tandis que le suivant est facilement transportable et par conséquent très-utile quand il s'agit de porter auprès de la balance la substance desséchée que l'on veut doser.

Il se compose d'un réservoir à bord rodé (fig. 160) qui contient l'acide sulfurique concentré. Sur l'ouverture supérieure repose une grille ou un triangle en fer qui supporte la capsule, le verre de montre ou le creuset renfermant la prise d'essai.

Un couvercle en verre rodé intérieurement à son pourtour, s'adapte exactement et à frottement sur le réservoir. On rend hermétique la fermeture de l'appareil par une addition de suif opérée à la jonction des deux pièces.

522. — Les deux appareils précédents ne permettent pas de

conserver sous les cloches des substances chaudes, par la raison que l'air dilaté sorti de l'appareil, ne peut y rentrer facilement après refroidissement, et que la brusque arrivée d'une forte quantité d'air à l'ouverture de l'appareil, par suite des différences de pression, peut facilement provoquer une nouvelle absorption d'humidité.

Frappé de cet inconvénient M. Schrotter a imaginé de poser sur la tubulure de la cloche (fig. 161) un bouchon pourvu d'une armature très-utile qui permet à la pression intérieure modifiée par l'élévation subite de température, de se rétablir dans l'appareil, au fur et à mesure du refroidissement.

Un tube A s'élargissant à sa base, est soudé près de celle-ci, à un manchon de verre B percé de deux trous vers le bas en C.

Ce manchon est introduit, puis soudé, dans un cylindre en verre D qui traverse le bouchon qui ferme la tubulure de la cloche et qui porte au haut une tubulure E armée d'une boule à pointe ouverte renfermant du chlorure de calcium.

Un autre manchon F, fixé sur l'extrémité inférieure du bouchon principal, que l'on a préalablement échancrée pour éviter une fermeture hermétique, reçoit les petites quantités d'acide sulfurique qui passeraient en *A* dans le tube primitif.

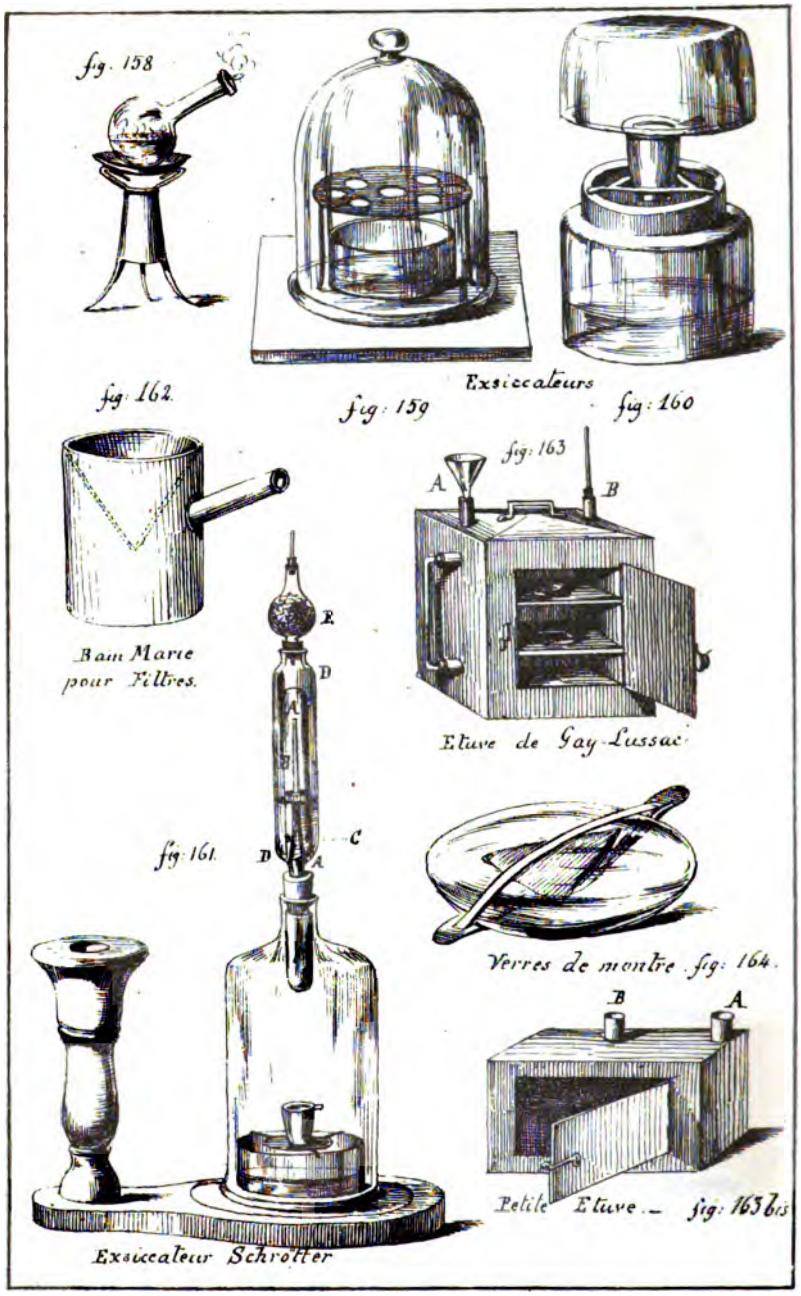
L'air, en se dilatant par la chaleur que dégage l'appareil introduit sous la cloche, arrive dans le tube A, pénètre dans l'acide sulfurique qu'on a versé par la tubulure E, passe au travers des trous C et se rend en D pour se dégager par l'ampoule remplie de chlorure calcique fondu.

Après refroidissement, la pression normale, en se rétablissant, oblige l'air ambiant à traverser le chlorure calcique, puis le manchon D, à pénétrer dans l'acide sulfurique où il se dessèche, et à sortir par les trous C, pour traverser le second manchon B et rentrer dans la cloche après avoir retraversé le tube central A.

La pression a repris son équilibre lorsqu'il ne passe plus de bulles d'air par le tube à acide sulfurique.

523. — Les exsiccateurs sont souvent insuffisants pour dessécher convenablement. D'un autre côté, il peut se faire que la dessication opérée à trop haute température provoque la décomposition chimique de la substance sur laquelle on opère; il faut

Planche 18.



C.R

donc pouvoir exécuter la dessication à une température déterminée conforme aux exigences de la nature des substances traitées.

524. — A cet effet, pour les corps qui perdent complétement leur eau à 100 degrés sans éprouver le moindre changement, on opère la dessication dans des étuves chauffées au bain-marie, soit à air libre, soit sous l'action d'un courant d'air sec qui active l'opération.

On peut quelquefois, pour la dessication des filtres, se servir d'un petit séchoir *Bain-marie* en porcelaine, dont la figure 162 donne un exemple.

Le manche, qui est un tube abducteur, sert à introduire l'eau chaude, et de petits trous forés vers le haut permettent la sortie des vapeurs.

525. — L'étuve dont il s'agit (fig. 163), nommée Étuve de Gay-Lussac, consiste en une boîte de cuivre rectangulaire à double fond sur cinq faces, celle de devant restant libre pour ménager la porte d'entrée.

L'espace vide laissé entre les parois de l'étuve est rempli aux 3/4 ou aux 2/3 d'eau ou d'huile que l'on introduit par l'ouverture A. L'eau en ébullition produit une température de 100 degrés environ. L'huile permet d'atteindre 150 degrés.

On chauffe l'appareil sur un fourneau ou sur une lampe à gaz (voir n° 309), et on observe la température du bain au moyen d'un thermomètre qui y est plongé et maintenu par un bouchon fixé imparfaitement sur l'orifice A.

Les substances à dessécher sont introduites dans l'intérieur de l'étuve et posées sur des verres de montre qui ont été accouplés et rodés sur les bords, de manière à pouvoir se recouvrir hermétiquement sous une pince à ressort en laiton.

526. — Pendant la dessication, les verres de montre posés l'un dans l'autre (fig. 164) sont chauffés avec la pince qui sert à les maintenir; et lorsqu'on suppose la matière desséchée, on recouvre le verre qui la contient, du second qui vient la garantir, puis on les introduit entre les branches de la pince qui les serre fortement (fig. 165) et on laisse refroidir le tout, sous l'exsiccateur. Après refroidissement, on tare le tout sur le plateau d'une

balance, puis on introduit de nouveau l'appareil démonté dans l'étuve.

Après une dessication renouvelée, on vérifie si la tare est encore exacte et dans l'affirmative, on en déduit que l'opération est terminée.

Les vapeurs produites par la dessication de la matière sortent de l'étuve par l'ouverture B, pratiquée au milieu de cette dernière (voir fig. 162).

Elles sont entraînées par un léger courant d'air qui passe par les ouvertures GG pratiquées dans la porte.

527. — La dessication sous l'action d'un courant d'air, s'exécute dans l'appareil suivant (fig. 166).

Un flacon aspirateur A est rempli d'eau et mis en communication au moyen d'un tube F avec le tube à ampoule (C) qui renferme la substance à dessécher. Celui-ci est à son tour relié à un matras M qui contient de l'acide sulfurique concentré que doit traverser l'air, pour se dessécher avant d'arriver dans le tube à ampoule.

Ce dernier est maintenu à la température de 100 degrés ou de 150 degrés au moyen d'une petite boîte en métal (fig. 167) dont le couvercle percé de deux trous *OO* donne passage aux deux branches verticales de l'ampoule et à l'intérieur de laquelle on maintient l'eau ou l'huile en ébullition, au moyen d'une lampe à alcool.

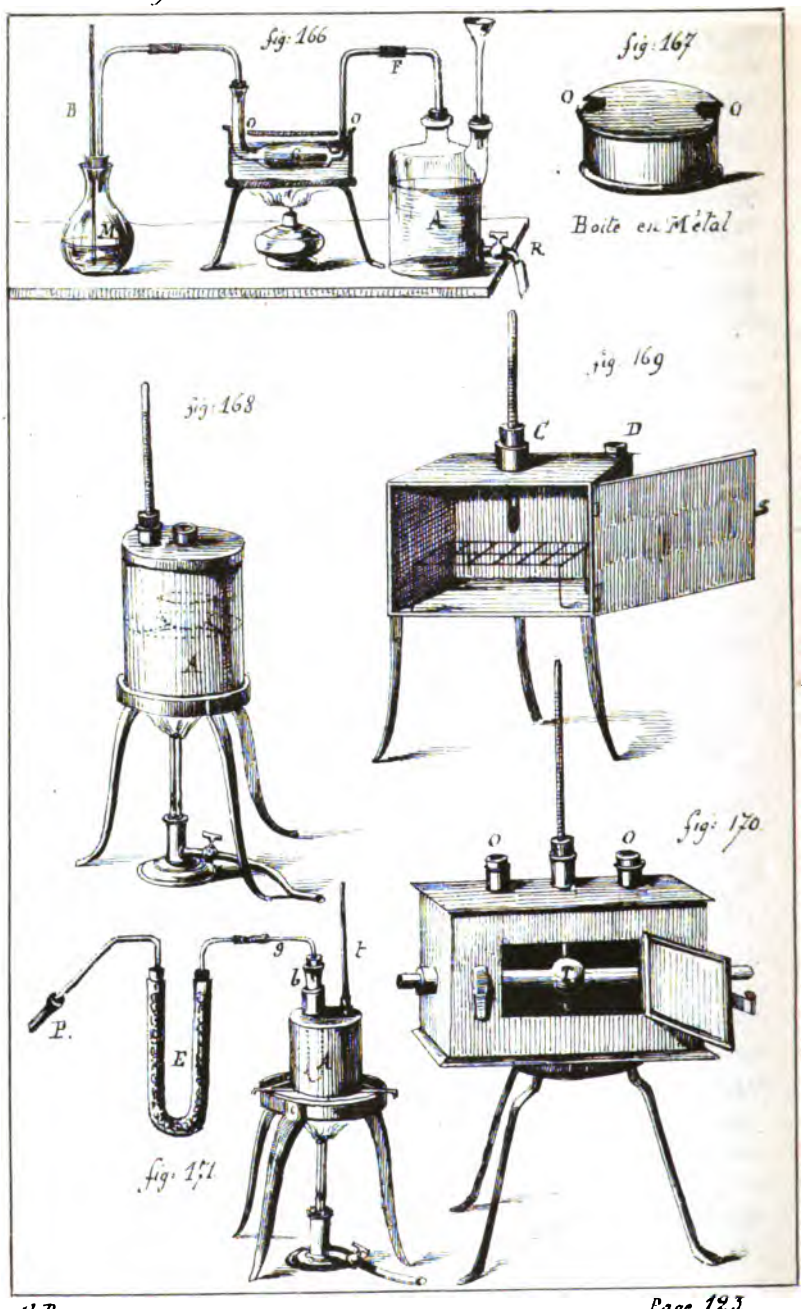
Quand l'appareil est préparé et la substance du tube C bien chauffée, on ouvre le robinet *R* du flacon aspirateur ; l'air pénètre par le tube *B*, traverse l'acide sulfurique qui le dessèche, et pénètre en *C*, où il se charge des vapeurs humides de la substance qu'il entraîne dans le flacon aspirateur.

On pèse plusieurs fois le tube ampoule jusqu'à ce que son poids reste constant, ce qui indique une dessication complète.

L'air froid empêche sans doute d'obtenir exactement la température du liquide de la boîte, mais comme on peut choisir la nature de ce dernier, il suffit de recourir à une dissolution saline ou à toute autre liqueur chaude, dont nous avons mentionné le pouvoir calorifique au n° 509, pour préciser la température de l'opération.

528. — Les étuves au bain-marie peuvent être remplacées par

Planche 19



C.R.

les étuves à air chaud, quand la température de la dessication dépasse cent degrés, mais ne peut supporter la chaleur rouge sans amener la décomposition de la matière.

Ces étuves sont d'une construction très-simple.

Parfois elles se composent d'une boîte cylindrique (fig. 168) en cuivre A fermée avec un couvercle à rebord portant deux ouvertures, l'une pour donner passage à un thermomètre dont la boule descend à peu près jusqu'à moitié de la hauteur de la boîte, l'autre pour laisser passage aux vapeurs produites pendant l'opération.

A l'intérieur, se trouve fixé un triangle en fer destiné à supporter la capsule ou le creuset contenant la matière à dessécher.

On chauffe cet appareil soit à la lampe à alcool soit à la lampe à gaz, et l'on a soin que la boule du thermomètre soit bien près du creuset pour pouvoir constater la température exacte de ce dernier.

529. — Parfois ces étuves sont d'une plus grande capacité et se composent d'une simple boîte en cuivre ou en tôle (fig. 169), sur pied portant deux ouvertures ; une au centre C dans laquelle passe un thermomètre, l'autre latérale D, pour permettre aux vapeurs de s'échapper.

Dans l'intérieur, un support en fils de fer permet de déposer les capsules contenant les matières à dessécher. On chauffe au moyen d'une lampe à alcool ou à gaz, et quand le thermomètre accuse la température voulue, on la maintient en réglant la flamme de la lampe.

Cette étuve se transforme légèrement quand il s'agit de dessécher en employant en même temps un courant d'air sec. La boîte-étuve porte alors (fig. 170) deux ouvertures latérales *OO* par lesquelles passe un tube à boule T, renfermant la matière à dessécher. Ce tube à boule est réuni, comme au n° 527, à un matras contenant de l'acide sulfurique concentré et à un vase aspirateur.

La manœuvre de l'appareil s'exécute comme nous l'avons décrit plus haut. Il faut avoir soin que la boule du thermomètre soit tout contre la boule du tube pour bien juger de la température de dessication.

530. — Il peut se faire aussi que la dessication doive s'exécuter à chaud et dans le vide. Dans ce cas on introduit la substance dans un petit tube (fig. 171) fixé sur une boîte (A) semblable à celle que nous avons décrite au n° 528. Cette boîte porte un thermomètre *t* à l'autre tubulure pour indiquer la température du bain d'air.

Le tube *b* est mis en communication avec une éprouvette contenant du chlorure calcique fondu (E), et celle-ci est reliée à son tour au tube d'une pompe pneumatique P.

Quand la température voulue est accusée par le thermomètre, on fait le vide, puis on ménage la rentrée de l'air qui, repassant par l'éprouvette à chlorure de calcium, ne rentre que bien desséché dans l'appareil. — On renouvelle plusieurs fois l'opération jusqu'à ce qu'il ne se condense plus la moindre trace d'humidité dans le tube *g*, ce qui indique la complète dessication.

531. — La dessication de certaines substances organiques réclame quelquefois l'enlèvement absolu d'air atmosphérique dont l'oxygène deviendrait une cause de perturbation.

M. Rochleder a imaginé dans ce cas l'appareil suivant :

Un flacon à large ouverture *S* (fig. 172) est mis d'une part en communication avec un tube à chlorure calcique fondu, relié à une pompe pneumatique A, par le robinet H. D'autre part, il est réuni à un autre tube à chlorure calcique C', dont il est séparé par un second robinet H' et communique à un tube *b* qui amène au besoin de l'acide carbonique.

La matière est placée dans le flacon S que l'on chauffe avec un bain d'air ou un bain d'huile. Après avoir ouvert le robinet H et fermé le robinet H', on fait le vide au moyen de la pompe pneumatique. On ferme alors le robinet H et on ouvre H'. L'acide carbonique vient remplir l'appareil. On referme H' et on ouvre H en faisant de nouveau le vide.

On referme H et on ouvre H', en sorte que répétant cette opération plusieurs fois on arrive à purger complétement l'appareil d'air atmosphérique qu'on remplace par de l'acide carbonique.

Grâce aux tubes à chlorure calcique, les gaz se dessèchent parfaitement et l'on peut chauffer sans crainte le flacon S, et par conséquent dessécher les matières qu'il renferme.

532. — M. Frésénius a imaginé un *disque dessicateur* dont nous recommandons tout spécialement l'emploi.

C'est un disque en fonte soutenu par trois pieds (fig. 173), que l'on échauffe au moyen d'une lampe à alcool ou d'une lampe à gaz. Dans le disque sont creusées, à égale distance du centre, six cavités cylindriques bien polies à l'intérieur et dans lesquelles peuvent entrer facilement des petits poëles en laiton. Chacun d'eux porte un petit manche tourné vers la périphérie du disque et logé dans une petite échancrure. Sur chaque manche est un numéro qui se répète sur le disque en face des cavités, en sorte que chaque poëlon occupera toujours la même place.

Les bords des poëlons sont au niveau de la surface. Cinq des cavités servent à recevoir les essais. La sixième est pour le thermomètre. Dans cette cavité se trouve à cet effet un cercle en laiton qui dépasse les bords au-dessus de la surface du disque. On le remplit de limaille de cuivre ou de laiton, au milieu de laquelle on plonge le thermomètre de façon que la boule touche le fond.

Cet appareil, d'un usage facile et prompt, rend de sérieux services dans le cours des opérations habituelles du laboratoire.

533. — Il va sans dire que lorsqu'on a à dessécher des substances qui ne subissent aucun changement à la chaleur rouge, il suffit de les chauffer dans un creuset de platine ou de porcelaine jusqu'à ce qu'on ait atteint le but proposé. Tel est le cas du sulfate de Baryte, par exemple; mais cette opération n'est alors qu'une véritable calcination.

3° CALCINATION.

534. — Cette opération a pour but de séparer d'une substance solide un principe volatil, par l'effet de la chaleur seule, et par conséquent de modifier la composition chimique par l'élimination complète de ce principe volatil.

535. — La calcination se pratique :

1° Pour expulser complétement l'eau de certains oxydes ou de certains sels hydratés afin de les obtenir anhydres.

2° Pour enlever l'acide carbonique que contiennent les carbonates et les transformer en oxydes.

3° Pour ramener à un minimum d'oxydation, certains oxydes ou peroxydes.

4° Pour expulser de certains composés minéraux tout ou partie de soufre et d'arsenic qu'ils peuvent renfermer.

5° Enfin avec les matières organiques, pour éliminer tous les éléments gazeux et volatils qu'elles renferment et obtenir le carbone comme résultat final. Dans ce dernier cas l'opération se nomme spécialement *carbonisation*.

536. — Cette opération se pratique toujours à l'abri du contact de l'air ; et nous tenons ici à prévenir le lecteur de la différence absolue qui existe entre la calcination et le grillage, différence qui repose entièrement sur cette condition de la présence ou de l'absence de l'air atmosphérique pendant l'opération.

537. — Elle s'exécute dans des creusets comme la fusion, (voir n° 240 et suivants) avec la recommandation expresse de toujours couvrir le creuset de son couvercle, pour les raisons que nous venons de donner.

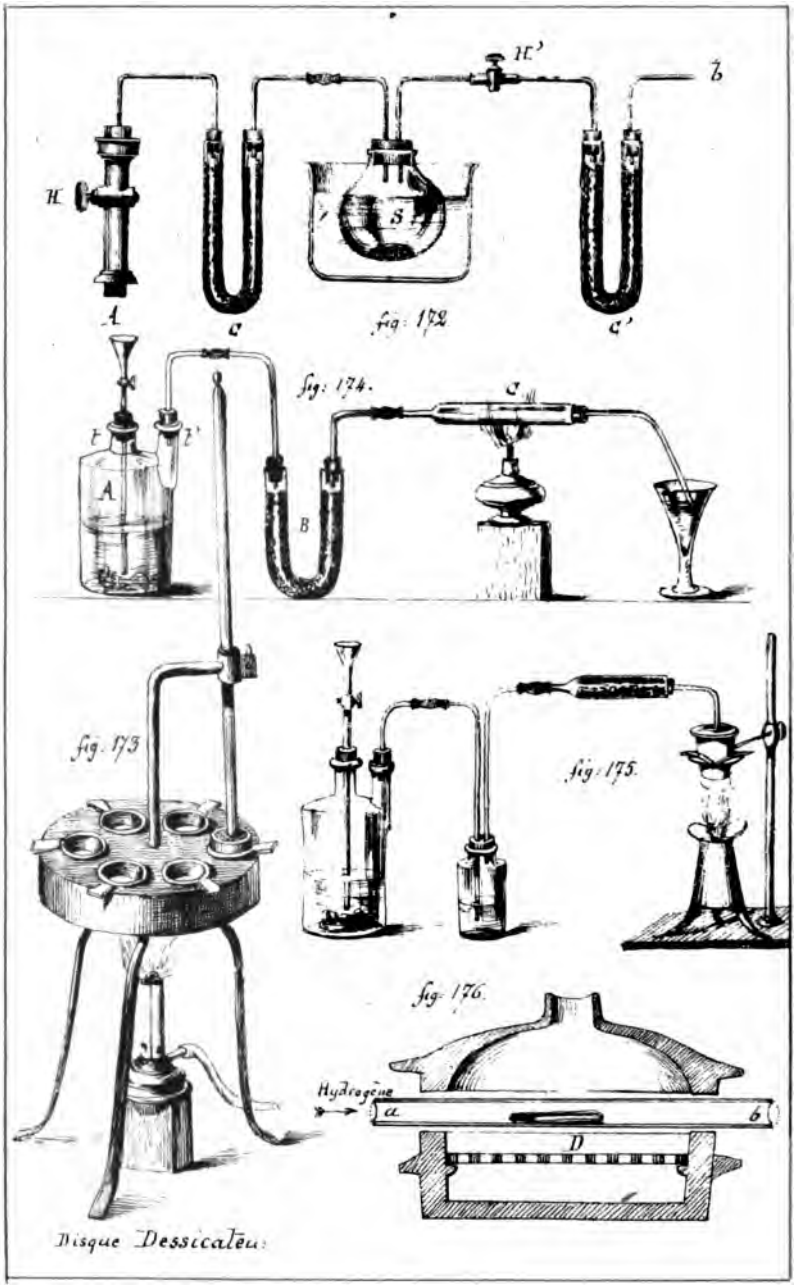
Nous ne reviendrons pas ici sur les recommandations que nous avons faites concernant le choix et la nature des creusets considérés par rapport aux substances qu'il s'agit de calciner. Nous renvoyons pour cela aux n°s 242 et suivants. Nous ajouterons seulement que quelquefois la calcination peut s'effectuer dans des cornues, des matras ou des ballons, pourvu que ces appareils soient suffisamment clos pour empêcher l'air atmosphérique d'agir sur la substance traitée.

538. — Les oxydes hydratés traités par la calcination donnent les oxydes anhydres, et l'on vérifie le degré de déshydratation obtenu, par des pesées répétées jusqu'à ce que les deux dernières donnent un même poids.

539. — Il est aisé de reconnaître si la calcination a complétement enlevé l'acide carbonique d'un carbonate soumis à cette opération. Il suffit de prendre un peu du résidu refroidi (qui doit être un oxyde anhydre) et de le projeter dans de l'eau acidulée. S'il n'y a pas d'effervescence, c'est que la calcination a été complète.

540. — La transformation des peroxydes en oxydes simples, s'établit d'après des conditions de température qu'il faut observer scrupuleusement si l'on veut atteindre le but proposé.

Planche 20.



C.R.

541. — Les composés naturels sulfurés et arséniés de beaucoup de métaux sont extrêmement complexes et de composition très-variable. La calcination de ces composés a pour but de les amener à une composition simple, et de transformer les polysulfures ou les polyarséniures en sulfures et arseniures simples d'une composition bien déterminée.

La cessation des vapeurs sulfureuses, indique la fin de l'opération.

542. — La *carbonisation* ou calcination des matières organiques ne donne comme résidu que du carbone et les substances minérales qui l'accompagnent, mais qui sont toujours en fort petites quantités.

Il est facile de reconnaître que la carbonisation est complète lorsqu'il n'y a plus de dégagement de vapeurs gazeuses.

4° RÉDUCTION.

543. — Cette opération a pour objet d'enlever l'oxygène en totalité ou en partie à un oxyde ou à une combinaison oxydée quelconque. Elle peut se pratiquer par voie sèche ou par voie humide.

Réduction par voie sèche.

544. — Elle s'exécute de deux manières différentes : soit en faisant agir un courant de gaz hydrogène sur la matière à réduire chauffée, soit en calcinant dans un creuset, sous l'influence du charbon et d'une température déterminée, l'oxyde qu'il s'agit de réduire.

Réduction par l'hydrogène.

545. — La réduction par l'hydrogène s'effectue dans l'appareil suivant (fig. 174) :

Dans un flacon à deux tubulures (A), on introduit de l'eau distillée et du zinc en grenailles. On adapte à la tubulure centrale (*t*) un bouchon percé d'un tube droit à entonnoir pour introduire l'acide sulfurique nécessaire à la réaction qui doit produire le gaz. L'autre tubulure *t'* est pourvue d'un tube coudé auquel on ajoute un large tube *B* à chlorure calcique fondu destiné à dessécher le gaz produit. Enfin l'appareil est mis en

communication avec un tube à ampoule C, et dans cette dernière on introduit la substance à réduire, puis il se termine par un tube recourbé à angle droit plongeant dans un verre contenant de l'eau distillée. On commence par faire fonctionner l'appareil à froid, afin que le gaz expulse complétement l'air atmosphérique qui y était contenu, et dont le mélange avec l'hydrogène produirait une explosion à la première impression de chaleur; puis on chauffe l'ampoule au moyen d'une lampe à alcool ou à gaz, et on la maintient au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'eau, celles-ci étant produites par la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène enlevé à l'oxyde. Lorsque la réduction est terminée, on laisse le tube se refroidir, mais on se garde d'arrêter le dégagement d'hydrogène. Celui-ci reste nécessaire jusqu'à ce que l'ampoule soit entièrement refroidie.

546. — L'appareil que nous venons de détailler est souvent modifié comme suit (fig. 175) :

L'hydrogène est produit dans un flacon à deux tubulures comme tantôt, puis on ajoute à celui-ci un tube à chlorure de calcium et enfin un tube recourbé *d* venant traverser le couvercle d'un creuset de platine ou de porcelaine, et plongeant jusqu'à moitié de ce dernier.

La substance à réduire est placée dans le creuset qu'on chauffe à la lampe à gaz ou à alcool, lorsque l'air a été complétement expulsé de l'appareil par un dégagement préalable d'hydrogène.

La réduction terminée on cesse de chauffer le creuset, mais le dégagement d'hydrogène continue jusqu'à complet refroidissement.

547. — Quelquefois la réduction par l'hydrogène réclame le concours d'une chaleur intense qu'on ne peut obtenir avec la lampe à gaz ou la lampe à alcool. Il faut alors chauffer la substance à réduire dans une nacelle de porcelaine qu'on introduit dans un tube de porcelaine *ab* (fig. 176), chauffé dans un fourneau à reverbère *D* (revoir le n° 280), et mettre ce fourneau en communication avec un appareil à hydrogène analogue au précédent. Comme précédemment, il faut avoir la précaution de ne chauffer le tube que lorsque, par un dégagement d'hydrogène assez soutenu, on est certain d'avoir entièrement purgé l'appareil d'air atmosphérique, et ne cesser ce dégagement que lorsque l'appareil est entièrement refroidi.

548. — La réduction par l'hydrogène ne peut jamais fournir le corps réduit, qu'en poudre. Ainsi, quand il s'agit de la réduction d'un oxyde métallique, le produit obtenu est le métal en poudre, et non en culot, la température n'étant pas suffisante pour cela. C'est pour cette raison que ce procédé de réduction est peu employé quand il s'agit de composés métalliques.

549. — Il est presque superflu d'exposer les raisons qu'il y a de bien dessécher le gaz hydrogène avant de l'amener sur la matière chauffée ; l'eau qu'il pourrait contenir, en traversant le tube chauffé, se décomposerait en ses deux éléments, et l'oxygène réoxyderait le métal réduit, en annihilant le bénéfice de l'opération.

Réduction par le charbon.

550. — On opère la réduction par le charbon de deux manières différentes, soit en mélangeant intimement le carbone avec la substance à réduire, soit par voie de *cémentation*.

551. — Le premier moyen s'emploie plus particulièrement quand la réduction demande un excès de carbone et qu'elle porte sur des composés qui n'ont point à donner des métaux fondus en culot.

C'est le cas des sulfates de baryte ou de strontiane que l'on désire réduire en sulfures pour les rendre attaquables par les acides.

On mélange intimement dans un mortier de porcelaine le carbone et le corps à réduire (voir n° 23), puis on introduit ce mélange dans un creuset d'argile réfractaire qu'on chauffe à une température fixée dans un fourneau à réverbère (voir n° 279). Sous l'influence de la chaleur, le carbone produit de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et un mélange de ces deux gaz. — Toutefois, si la réduction exige un haut degré de chaleur, elle donnera lieu surtout à de l'oxyde de carbone, tandis que si elle ne réclame qu'une chaleur moyenne elle produira surtout de l'anhydride carbonique.

Il faut observer que ce procédé de réduction pratiqué avec les oxydes métalliques ne donne lieu qu'à des métaux entachés de carbone, et produit un carbure du métal, au lieu de donner le métal entièrement pur. En outre, pour être employé dans ce dernier cas, il faut que l'opérateur s'assure de la pureté du carbone

qu'il utilise, et que les matières étrangères, s'il en renferme, n'aient aucune influence sur le métal réduit.

552. — Ces raisons font préférer surtout pour l'obtention des métaux purs :

La réduction par cémentation.

Celle-ci s'opère dans des creusets dits brasqués (voir n° 261 et suivants) ou dans des creusets en graphite (voir n° 265), avec les précautions que nous avons signalées au n° 323. Elle réclame quelquefois l'usage du fourneau à vent (293). — L'action chimique de la réduction commence à la circonférence du cône de matière introduite dans le creuset brasqué; et là où elle touche immédiatement à la brasque. Cette action se continuant sous l'influence de la température élevée du fourneau, gagne, insensiblement les couches sous-jacentes du cône, et se propage graduellement enfin jusqu'au centre de la masse.

La réduction est alors complète et le métal en fusion gagne la partie inférieure du cône central, où il se réunit en un seul culot. Après refroidissement, on retrouve au milieu de la brasque le bouton métallique.

553. — La réduction par cémentation telle que nous venons de l'exposer, n'a été entrevue que si l'on opère avec un oxyde d'une grande pureté. Mais dans la pratique, les oxydes qu'il faut réduire sont accompagnés de matières étrangères en quantité assez considérable qui forment ce que l'on appelle la *gangue* des minérais. Or cette gangue, pour ne pas entraver la réduction, doit devenir visqueuse et se ramollir pendant l'opération pour laisser passer à travers elle, le métal fondu qui doit gagner le fond du creuset. Pour y arriver, il faut employer avec le réductif, des agents chimiques spéciaux nommés *fondants* qui entraînent sous l'action de la chaleur la liquéfaction des gangues. Parmi ces agents figurent le mélange de carbonate de soude et de charbon, le cyanure de potassium, le mélange de carbonate de potasse et de charbon nommé aussi *flux noir* etc.....

554. — Il suffit de mélanger intimement le corps à réduire avec le fondant choisi et d'introduire ce mélange bien broyé dans le creuset brasqué, puis de continuer comme précédemment pour obtenir une réduction convenable. Il faut seulement observer que la matière se boursouflant beaucoup quand on utilise les

carbonates comme fondants, il faut alors ne remplir les creusets qu'aux deux tiers de leur capacité (316).

555. — La présence d'un réductif n'est pas toujours nécessaire pour produire une réduction. Ainsi il peut se faire qu'avec des composés de métaux très-fusibles, on obtienne des culots métalliques par la simple action d'une chaleur intense. C'est le cas pour le sulfure de plomb mélangé au sulfate du même métal, pour le chlorure d'argent mélangé au sulfate d'argent etc..... Ces mélanges chauffés énergiquement dans un creuset, donnent les métaux à peu près purs fondus en culot.

556. — *Réduction par voie humide.*

La réduction par voie humide se pratique ordinairement sur des dissolutions salines qui offrent divers degrés d'oxygénation. Ainsi les dissolutions ferriques, manganiques cuivriques, etc... doivent parfois être ramenées à l'état ferreux, manganeux ou cuivreux, pour permettre d'opérer sur ces liqueurs réduites des réactions spéciales impraticables, avec les dissolutions suroxydées.

On peut arriver à ce but en plongeant dans la dissolution au maximum, que l'on a préalablement acidulée au moyen d'acide sulfurique, une lame de zinc bien décapée. Il se produit de l'hydrogène naissant qui effectue rapidement et complétement cette réduction, mais il faut tenir compte que ce procédé introduit dans la liqueur un métal nouveau dont la présence peut parfois nuire aux réactions ultérieures.

557. — On peut aussi faire usage de l'hyposulfite de soude qui ramène la dissolution ferrique à l'état ferreux, et la décolore complétement après l'avoir fait passer par une coloration violet intense.

Les sels cuivriques se comportent de même avec le même agent réductif, en produisant aussi la décoloration complète de la liqueur.

La réduction de ces solutions salines a pour effet de transformer l'acide hyposulfureux S^2O^2 en acide tétrathionique (S^4O^5).

558. — L'acide sulfureux est employé pour obtenir des résultats analogues. Ainsi les sels ferriques, l'acide arsénique etc..... se changent sous l'action de l'acide sulfureux en sels ferreux, et en acide arsénieux. Quelquefois pour les sels ferreux entr'-

autres, on est obligé de chauffer légèrement pour aider à la réaction qui s'annonce par une coloration rouge laquelle disparaît bientôt dès que tout le fer est amené à l'état ferreux.

559. — La réduction par voie humide peut aussi s'opérer pour les mêmes sels, au moyen d'une saturation par un courant d'hydrogène sulfuré. Mais il faut pour cela qu'ils soient acides. Il est vrai que ce moyen donne lieu à la précipitation du soufre; mais ce dernier s'agglomère promptement et la liqueur redevient bientôt claire dès que la réduction est achevée. On peut alors éliminer l'excès d'hydrogène sulfuré que retient le liquide, en y faisant passer un courant d'anhydride carbonique jusqu'à ce que le gaz qui se dégage ne noircisse plus le papier d'acétate de plomb.

560. — Certains métaux jouissent de la propriété d'être précipités de leurs dissolutions par voie de réduction humide. Ainsi le sulfate ferreux précipite l'or de ses dissolutions. Le nitrate ferreux précipite de même l'argent métallique, et le chlorure stanneux, le mercure divisé. Nombre de métaux d'ailleurs sont réduits de leurs dissolutions salines quand on y plonge une lame d'un métal plus oxydable. Ainsi le cuivre est précipité par le fer, le plomb par le zinc, le mercure par le cuivre, l'antimoine par l'étain etc., etc. Ces réductions faciles à opérer, réclament seulement des lavages très-complets des produits obtenus, pour bien les purifier des liquides où ils ont pris naissance ; il faut de même n'employer que des lames métalliques bien lissées et bien décapées pour qu'elles retiennent le moins possible des métaux qu'elles précipitent.

5° GRILLAGE OU OXYDATION.

561. — Le grillage est une opération qui a pour but de chasser d'un corps déterminé, l'un de ses constituants rendu volatil par une absorption d'oxygène qui se déclare pendant qu'on le chauffe au contact de l'air.

Ainsi, certains sulfures métalliques chauffés au contact de l'air atmosphérique, abandonnent leur soufre, parce que ce dernier a absorbé l'oxygène pour donner lieu à de l'anhydride sulfureux. Certaines matières organiques peuvent perdre, par ce même procédé, tous leurs éléments volatils et ne laisser que le seul résidu fixe nommé *cendres*.

562. — On la nomme simplement *oxydation* lorsqu'elle s'exécute par voie de fusion avec un oxydant ou par voie humide, avec le même concours, et alors l'élément dissocié, qui devient volatil dans le grillage à cause de son absorption d'oxygène, devient au contraire fixe dans l'oxydation, par suite d'un traitement analogue, produit par l'intermédiaire oxydant.

Ainsi, en traitant du sulfure de plomb par de l'acide nitrique concentré, on oxyde le soufre et on le transforme en acide sulfurique, qui est bien plus fixe que le soufre lui-même, et qui produit un sulfate plombique. En fondant le même sulfure avec du nitrate de potasse, on arriverait au même résultat.

Grillage et oxydation par voie sèche.

563. — Le grillage s'exécute dans des appareils disposés de façon à ce que l'air puisse librement pénétrer sur les substances qu'ils renferment, pendant qu'elles sont soumises à une température élevée.

564. — En s'oxydant convenablement, la substance peut quelquefois rester infusible pendant toute l'opération; alors, il s'agit d'un *grillage* proprement dit.

565. — Si la substance doit fondre et se liquéfier avant de s'oxyder, l'opération s'appelle alors *scorification* et *coupellation*.

566. — Enfin si la substance ne laisse, après oxydation, qu'une minime quantité de résidu, ce qui a lieu pour les matières combustibles ou les matières organiques riches en carbone, l'opération se nomme alors *combustion* ou *incinération*.

Grillage.

567. — Le but du grillage est double. Tantôt il s'agit d'oxyder simplement un corps, tantôt il faut, par le concours de l'oxygène à une haute température, transformer en produit volatil l'un ou l'autre élément du corps traité.

568. — 1° Le premier cas est relatif surtout au grillage de certains oxydes en vue de les amener au *maximum* d'oxydation (tels sont les oxydes de fer), et au grillage de certains carbonates pour en expulser complétement l'acide carbonique et suroxyder le résidu qui pourrait, sans grillage, n'être qu'un oxyde au minimum, tels sont les carbonates ferreux, manganeux et autres.

569. — 2° Le second cas s'applique aux sulfures et arséniures naturels et même à certains chlorures, dont on veut enlever complétement l'élément négatif pour n'obtenir que le métal peroxydé.

570. — Dans les circonstances signalées au 1°, on peut opérer le grillage dans des capsules de platine ou de porcelaine ou dans de petits vases plats en argile réfractaire connus dans le commerce sous le nom de *têts à rôtir* (fig. 176).

On peut, pour les circonstances relatées au 2°, faire usage de capsules de porcelaine, ou de têts à rôtir, mais il ne faut jamais se servir de capsules de platine dont le métal est immédiatement attaqué par le soufre, l'arsenic ou les métaux très-réductibles (v. n° 244.)

571. — Le grillage, quel que soit le vase dans lequel on l'opère, se pratique de la façon suivante :

La substance étant au préalable réduite en poudre fine (et d'autant plus fine que la matière est plus dure et plus résistante), est introduite dans la capsule ou dans le têt, où on l'étale en couche d'épaisseur à peu près uniforme dans tous les points.

On introduit la capsule ou le têt, dans l'intérieur de la moufle d'un fourneau de coupelle (voir n° 282 et suivants), et l'on débute par élever graduellement la température qu'on maintient, une fois arrivée au degré voulu, au moyen des tampons à talon qui règlent l'arrivée de l'air sous la grille (n° 284).

Dès que la matière est arrivée au rouge, on ménage l'arrivée de l'air dans l'intérieur de la moufle, de telle sorte que l'on obtienne un dégagement régulier des vapeurs qu'engendre l'oxydation, et il ne faut recourir à une augmentation de chaleur que lorsque ce dégagement s'affaiblit d'une manière constante. Pendant l'opération, il faut aider l'oxydation par un léger *brassage* de la matière ; il a pour but de renouveler dans cette dernière la surface qui est en contact avec l'air atmosphérique, et il se pratique au moyen d'une spatule de platine, de porcelaine ou de fer, suivant la nature des substances sur lesquelles on opère (v. n° 33).

572. — Quel que soit le corps soumis au grillage, sa décomposition chimique a changé sa constitution physique et, en géné-

ral, la couleur de ce corps entièrement grillé n'est plus la même que celle qu'il avait avant l'opération. C'est par l'homogénéité de la couleur nouvelle du résidu grillé que l'opérateur juge le mieux de la fin de l'opération.

Il faut remarquer, en effet, que le résidu, dans le cas qui nous occupe, restant infusible et pulvérulent, il devient très-facile de juger de cette homogénéité. D'ailleurs la matière rouge de feu, remuée avec la spatule, laisse entrevoir des points brillants en ignition, lorsque l'opération n'est pas totalement arrivée à son terme.

573. — Les produits résultant du grillage des sulfures, des arséniures, etc., sont des oxydes dont la composition n'est pas toujours strictement définie. De même un oxyde soumis au grillage dans le but de le peroxyder, n'absorbera peut-être pas toujours la quantité d'oxygène nécessaire pour amener une totale péroxydation. Or, il y a toujours un intérêt capital pour l'opérateur, à n'expérimenter que sur des corps d'une composition fixe et déterminée. Il doit donc acquérir une conviction inébranlable sur la nature du résidu qu'il obtient; aussi doit-il quelquefois, pour cela, compléter par des auxiliaires, l'action du grillage.

C'est ainsi qu'avec quelques oxydes tels que ceux du fer, du manganèse, du cuivre, etc..., il devra, pour assurer la péroxydation de ces métaux, faire usage d'une légère addition soit d'acide nitrique, soit de nitrate ammonique, qui fournira l'oxygène qui a pu manquer et dont l'excès se volatilisera à la température de l'opération.

Quand le grillage sera jugé terminé à l'inspection de la couleur du résidu, celui-ci, étant refroidi, sera imbibé de quelques gouttes d'acide azotique, ou mélangé à quelques grains de nitrate ammonique bien desséché; puis on le reportera dans la moufle du fourneau de coupelle, en ménageant, dès le début, l'échauffement de la capsule, et augmentant graduellement la chaleur de façon à recouvrer la température primitive dont l'application, pendant quelques minutes, entraînera l'excès des réactifs intermédiaires auxquels on avait recouru.

574. — Il arrive quelquefois que la matière soumise au grillage, sans entrer pour cela en fusion, s'agglomère au point d'en rendre le brassage difficile ou même impossible. Il faut

alors la retirer du feu ; après refroidissement, la porphyriser, puis la soumettre de nouveau au grillage.

575. — L'introduction de quelques éléments étrangers peut quelquefois favoriser certains grillages.

Ainsi les arséniures et les arsénio-sulfures mélangés avec un peu de charbon pulvérisé, se grillent plus facilement. Certains sulfures se grillent mieux quand on les mélange à de la limaille de fer, ou à un autre sulfure très-infusible. Ce sont surtout ceux qui ont une propension à la liquéfaction, comme le sulfure de plomb.

576. — Enfin il arrive que des sulfures grillés se transforment aisément en sulfates qui sont presqu'indécomposables à la chaleur. C'est ce qui arrive avec le sulfure de zinc. Il suffit, pour obtenir l'oxyde pur, de calciner le résidu grillé mélangé intimement avec du carbonate ammonique. Le sulfate ammonique formé par décomposition se dégage à la chaleur rouge.

577. — Quelquefois le grillage qu'il s'agit d'opérer ne porte que sur une petite portion de substance, dont il importe de ne rien perdre. C'est surtout le cas qui se présente dans les analyses, où il faut griller les précipités et leurs filtres, pour amener les constituants du corps analysé à pouvoir se doser sous une forme stable et définie.

Le grillage des précipités réclame de grandes précautions que nous allons développer.

578. — C'est ainsi qu'il faut éviter toute déperdition de matière, et veiller à ce qu'après grillage, les précipités aient bien la composition qu'on leur attribue dans le calcul ; que le filtre soit entièrement disparu ou n'ait laissé qu'un poids de cendres facile à établir, qu'enfin la capsule dans laquelle le grillage s'opère ne soit pas attaquée.

Il est pour ainsi dire superflu, d'insister sur la nécessité préalable de dessécher convenablement, d'après les procédés que nous avons indiqués aux n°s 517 à 533, les précipités et leurs filtres qu'il faudra griller. Cette dessication s'exécute ordinairement en ouvrant le filtre porteur du précipité et l'étalant dans une capsule de porcelaine qu'on chauffe au bain-marie ou au bain de sable dont nous avons parlé. On peut aussi laisser le filtre dans l'entonnoir, et chauffer ce dernier fixé sur un cône soit en tôle soit

en fer blanc (fig. 177), sur un bain de sable ou dans une étuve.

579. — Le grillage des filtres se fait presque toujours dans des capsules en platine ou en porcelaine. Quand la chose est possible il faut toujours recourir aux premières et tenir compte de tout ce que nous avons dit aux nos 244 et 380. Il est facile de les entretenir toujours propres et brillantes en les frottant avec du sable de mer humide dont les grains arrondis ne peuvent pas rayer le métal.

On chauffe la capsule, soit sur la lampe à alcool à double courant de Berzelius (n° 303), soit sur la lampe à gaz (n° 309 ou 310), soit enfin, ce qui est le mieux, dans la moufle d'un fourneau de coupelle (n° 282). Nous préférons infiniment ce dernier moyen, à cause de la présence des carbures d'hydrogène qui s'échappent, incomplétement brûlés, de la flamme des lampes et qui peuvent avoir une influence réductrice sur les matières contenues avec le filtre dans la capsule.

Dans tous les cas, si on emploie les lampes au lieu du fourneau de coupelle, il faudra avoir bien soin de ménager convenablement la grandeur des flammes et de ne pas laisser ces dernières dépasser de beaucoup les parois de la capsule chauffée.

580. — La manière la plus générale de procéder consiste à griller à la fois le filtre et le précipité qu'il contient.

A cet effet, on plie sur lui-même le filtre convenablement desséché, et s'il est fortement rempli de précipité, on se contente d'en rabattre les bords de façon à enfermer complétement le corps à griller ; puis on introduit le tout dans la capsule et on chauffe d'abord modérément. Le papier du filtre brûle promptement et retombe sur la matière, en cendres noircies qui blanchissent au fur et à mesure que la chaleur agit en présence de l'air atmosphérique.

Le carbone, en effet, se transforme entièrement en acide carbonique et comme nous agissons avec une matière organique qui est le papier, nous procédons à une véritable *incinération*. La matière à son tour se grille assez rapidement et l'opérateur juge de la conduite de l'opération en agissant comme nous l'avons indiqué au n° 571 qui précède, c'est-à-dire en brassant avec précautions le résidu jusqu'à ce qu'il présente une couleur uniforme et que son état n'indique plus la moindre tendance à modification.

Il parachève l'action du grillage par des additions de nitrate d'ammoniaque préalablement fondu ou d'acide nitrique si la chose est nécessaire, et en prenant soin de ne procéder à ces additions que lorsque la matière a été complétement refroidie. On peut même arroser le filtre avant sa dessication avec une dissolution de nitrate ammonique qui s'incorpore au papier quand celui-ci se dessèche et en active la combustion.

581. — Quelquefois on peut craindre que le carbone de la matière organique qui compose le filtre, réduise le précipité ou que les cendres que celui-là laisse à l'incinération, compliquent les opérations ultérieures qu'il faudra exécuter sur le précipité grillé.

Il importe alors de procéder à un grillage du précipité séparé de l'incinération du filtre.

Cette opération est extrêmement délicate, surtout lorsqu'il s'agit, comme dans les cas d'analyse, de ne rien perdre du produit sur lequel on opère.

Pour réussir, nous conseillons d'obtenir d'abord une dessication bien complète du filtre et surtout du précipité. On verse alors celui-ci sur une feuille de papier glacé, et en frottant légèrement l'une contre l'autre, les faces du filtre plié en deux, on en fait tomber la plus grande partie de la poussière qui restait attachée au papier.

On introduit alors tout le précipité détaché dans la capsule, puis on brûle séparément le papier du filtre; on ajoute les cendres obtenues au précipité et on grille le tout dans la moufle d'un fourneau de coupellation, comme nous l'avons dit plus haut.

582. — Nous ajouterons comme dernières recommandations que toutes ces opérations doivent se faire dans un endroit bien à l'abri de courants d'air ; qu'une fois les précipités grillés, il faut les transporter de suite sous les exsiccateurs (n° 520) pour les préserver du contact de l'air atmosphérique ambiant, qu'enfin les grillages doivent être faits aux températures dictées par la nature des substances sur lesquelles on opère.

583. — Plusieurs auteurs conseillent d'opérer les grillages dans des creusets de platine et ne renseignent pas les capsules. Nous croyons préférable de recourir à ces dernières pour deux raisons.

D'abord la capsule étant moins profonde et à bords plus évasés que le creuset, ménage mieux l'arrivée de l'air sur la matière grillée. Ensuite le brassage difficile à exécuter dans le creuset, est rendu d'autant plus aisé par l'emploi de la capsule, que l'œil peut attentivement suivre les changements de couleur de la substance traitée.

Enfin M. Rousseau conseille de griller certains sulfures métalliques en les chauffant dans un tube de fonte, et fesant passer sur eux alternativement un courant d'air et un courant de vapeur d'eau. Les sulfures sont à l'instant décomposés en acide sulfureux qui se dégage et en oxyde parfaitement pur qui reste à l'intérieur du tube.

584. — L'oxydation par voie sèche s'exécute quelquefois par voie de fusion. Ainsi si l'on fait fondre dans un creuset de l'oxyde de chrôme et de l'azotate de potasse, de l'oxyde de manganèse et de l'azotate de potasse, on obtiendra du chromate potassique et du manganate ou du permanganate potassique.

Les sulfures, les arséniures, les arséniosulfures métalliques traités de la même manière donnent du sulfate et de l'arséniate de potasse, en laissant insoluble, l'oxyde métallique formé.

On peut donc recourir à ce procédé et utiliser même un oxydant plus énergique encore, le chlorate potassique par exemple, pourvu que l'on agisse par petites portions successives, pour éviter les explosions que peut amener la combustion de ce sel.

Scorification et coupellation.

585. — Bien que ces deux opérations soient du domaine exclusif de la docimasie, nous ne pouvons sans être incomplets, les laisser passer sous silence dans ce chapitre.

Nous avons dit que la scorification et la coupellation exigeaient la fusion de la substance avant son oxydation. Voici comment on procède.

586. — La scorification s'exécute particulièrement avec les minerais de cuivre qui ont donné par une réduction énergigue un culot métallique entaché par la présence de tous les métaux minéralisateurs du cuivre, qui se sont réduits avec lui. Comme le but final est d'obtenir du cuivre parfaitement pur, il importe de débarrasser le culot de cuivre des métaux qui le souillent.

A cet effet on se base sur la propriété que possède le plomb de s'oxyder facilement quand on le fond au contact de l'air, et de fournir un oxyde fusible nommé litharge qui entraîne avec lui par voie de liquéfaction les oxydes des métaux étrangers au cuivre.

587. — Dans un petit têt fait d'argile réfractaire, nommé *scorificatoire*, on introduit le culot renfermant l'alliage du cuivre et des métaux qui l'accompagnent. On a au préalable aplati parfaitement ce culot d'alliage au moyen d'un marteau. On l'enveloppe dans un morceau de feuille de plomb reconnu bien pur, puis on expose le tout à l'action de la chaleur dans la moufle d'un fourneau de coupelle. Si la température est très élevée on constate bientôt que les métaux fondent et que le têt se remplit d'un vrai bain métallique qui ne tarde pas à s'oxyder.

L'apparition de la liquéfaction du culot métallique se nomme le *découvert*.

L'oxydation produit alors des fumées blanches et une agitation s'observe à la surface du bain. Au fur et à mesure que l'opération marche on entrevoit la diminution du volume du bain métallique et en même temps la recrudescence de l'agitation à laquelle il est soumis, tandis que les oxydes des métaux étrangers au cuivre entraînés par la liquéfaction de la litharge, se sont maintenus en ceinture tout autour du bouton qui s'épure peu à peu.

Enfin il arrive un moment où tout à coup l'agitation du bouton cesse, et où il prend instantanément un très-vif éclat en produisant le phénomène qu'on a nommé *éclair*. On avance alors légèrement le têt vers l'entrée de la moufle, puis on le laisse refroidir lentement. On saupoudre quelquefois, avec un peu de borax fondu, le globule métallique obtenu pour empêcher son oxydation éventuelle.

588. — La coupellation est une opération analogue à la précédente, qui s'effectue dans les essais d'or et d'argent.

Au lieu de têt d'argile réfractaire, l'opérateur fait usage de petites *coupelles* (fig. 178) faites avec des cendres d'os que l'on a préalablement grillés, lavés, pulvérisés, puis tamisés finement de manière à pouvoir en faire une pâte avec de l'eau légèrement gommée ; on façonne alors cette pâte au moyen d'un moule de cuivre (fig. 179) composé de 3 pièces savoir :

1° La *nonne*, ou moule qui est un anneau creusé intérieurement en forme de cône tronqué, dans lequel on met la pâte.

2° Le *moine* pièce également en cuivre dont l'extrémité est terminée en calotte hémisphérique. On l'enfonce à coups de marteau dans la pâte dont la *nonne* est remplie, pour donner à la coupelle la forme intérieure.

3° Enfin une petite cheville conique en plomb, logée dans le fond de la nonne sur laquelle on imprime un coup très léger pour faire sortir la coupelle.

Pour éviter l'adhérence de la pâte aux diverses parties du moule, on enduit ces dernières d'un peu d'huile, ou bien on saupoudre la pâte placée dans la nonne avec de la poussière d'os.

Il faut soumettre les coupelles ainsi préparées à une dessication très-complète et très-lente à la fois, et ne procéder à une coupellation qu'après avoir préalablement porté la coupelle qui doit servir, à la température de la moufle du fourneau.

Le commerce fournit d'ailleurs de ces coupelles parfaitement préparées et de toutes dimensions.

589. — La matière à traiter est nommée *plomb d'œuvre*, parce que l'argent ou l'or y est allié au plomb. En général on admet que la coupelle doit avoir à peu près le poids du plomb d'œuvre à traiter.

L'opération s'exécute comme pour la scorification, c'est-à-dire que le bain métallique annonce sa liquéfaction par le *découvert ;* que l'oxydation suit immédiatement ce dernier, en provoquant des fumées blanches qui se dégagent en serpentant, et qu'on observe une agitation extrême du bain métallique qui se dépouille des métaux étrangers et minéralisateurs.

Seulement au lieu de voir ces derniers former ceinture autour du bouton métallique, comme dans la scorification, on constate leur absorption continuelle dans les pores de la coupelle, où la litharge les entraîne, en sorte que, lorsque l'éclair se produit, il ne reste de visible dans l'intérieur de la coupelle que le seul bouton d'or ou d'argent qu'il s'agissait d'obtenir.

On laisse refroidir lentement, comme nous l'avons dit plus haut, afin d'empêcher le métal encore chaud d'absorber l'oxygène de l'air, et de provoquer le *rochage* qui projetterait le bouton métallique hors de la coupelle.

Ajoutons que ce dernier doit avoir une surface très-brillante, être presqu'hémisphérique et ne se laisser détacher du fond de la coupelle qu'au moyen d'une petite pince.

590. — Il est inutile de faire observer qu'il faut vérifier la pureté du plomb qu'on ajoute au plomb d'œuvre pour la coupellation, et s'assurer de la quantité d'argent qu'il peut contenir pour en tenir compte dans les résultats analytiques obtenus.

Nous renvoyons nos lecteurs *aux traités spéciaux de docimasie*, pour les détails plus circonstanciés sur ces deux opérations.

Combustion ou incinération.

591. — Nous avons dit que l'incinération ou la combustion se pratique en général avec les matières organiques et les combustibles.

Cette opération exige des précautions très-grandes qui sont en rapport avec la constitution des résidus que doit laisser l'Incinération.

On comprend en effet que si les cendres de la substance traitée peuvent renfermer des chlorures, des sulfates ou des phosphates, il faudra faire l'incinération à une température assez basse que pour ne pas provoquer la volatilisation des chlorures ni la réduction des sulfates on des phosphates. Le rouge sombre serait en ce cas la meilleure chaleur à donner à la moufle du fourneau de coupelle.

592. — La matière finement broyée ou convenablement divisée est introduite dans une capsule rectangulaire à fond plat (fig. 180) où on l'étale en couche mince et régulière pour que l'oxydation marche également dans tous les points. Comme pour le grillage, l'opérateur brasse de temps à autre la matière pour favoriser le renouvellement des surfaces en contact avec l'air ; et il juge par l'homogénéité de couleur du résidu du degré d'avancement de l'opération. Tout le carbone qui forme le constituant principal de la substance incinérée se transforme en acide carbonique qui disparaît avec les autres constituants gazeux, hydrogène, oxygène et azote et il ne reste le plus souvent pour résidu que des cendres terreuses blanches, ou blanc-jaunâtres lorsqu'elles sont colorées par les oxydes de fer.

Nous avons vu dans le grillage n° 579 comment on procède à l'incinération des filtres ; nous n'y reviendrons donc plus.

Oxydation par voie humide.

593. — Cette opération peut se faire avec l'acide nitrique étendu ou concentré, avec l'eau régale et même avec le chlore.

Aidé par la chaleur, l'acide nitrique oxyde très-aisément les sulfures et les transforme en sulfates.

Il fait passer au maximum d'oxydation les dissolutions ferreuses, cuivreuses, etc. Il transforme l'étain et l'antimoine en oxydes stannique et antimonique insolubles.

594. — L'eau régale agit de même vis-à-vis des sulfures, des arséniures, etc.

Le chlore employé gazeux dans des solutions d'acide sulfureux, de sulfites ou d'hyposulfites peroxyde à l'instant toutes ces solutions.

Enfin le chlorate de potasse aidé d'un peu d'acide chlorhydrique peut amener les mêmes résultats.

595. — L'oxydation par voie humide se pratique dans des capsules, des vases de Berlin, des matras, ou même de simples tubes d'essai (n° 376 et suivants). A cet effet, supposons qu'il s'agisse de porter au maximum d'oxydation, une dissolution ferreuse. On introduit cette dissolution dans une capsule de porcelaine, on lui ajoute une légère dose d'acide nitriqne, puis on fait chauffer le mélange.

Si la liqueur chaude conserve une couleur foncée malgré l'agitation, on lui ajoute une nouvelle portion d'acide azotique et on continue à chauffer.

Dès que la dissolution a manifesté une vive effervescence et a pris une coloration jaunâtre qui persiste, on peut être certain que la transformation est complète. Il convient alors d'évaporer tout le liquide jusqu'à consistance sirupeuse pour chasser l'excès d'acide, puis de reprendre avec de l'eau distillée pour donner une solution péroxydée à peu près neutre.

CHAPITRE VIII.

DISTILLATION.

596. — La distillation a pour but de séparer les principes volatils d'un corps complexe, d'avec ses principes fixes.

Elle diffère de l'élimination en ce que les principes volatils sont ici retenus par la condensation, tandis qu'il n'en est point tenu compte dans l'élimination.

597. — On peut provoquer la distillation,
soit par la chaleur seule,
soit par l'effet d'une réaction chimique,
soit par la combinaison de ces deux causes.

598. — Les principes qui distillent, peuvent après refroidissement et condensation, affecter trois états différents :

1° Ils peuvent être *liquides*, et alors l'opération prend le nom de *distillation liquide*.

2° Ils peuvent être *solides*. L'opération se nomme alors *distillation solide* ou *sublimation*.

3° Ils peuvent être *gazeux*, et dans ce cas l'opération prendra le nom de *distillation gazeuse*.

DISTILLATION LIQUIDE.

599. — La distillation liquide est fondée sur la propriété que possèdent les liquides d'être réduits en vapeurs quand on les chauffe, et sur celle que possèdent ces vapeurs, de pouvoir se condenser par le refroidissement.

Elle s'exécute dans les divers appareils suivants :

1° Les alambics.
2° Les cornues et leurs récipients.
3° Les matras et les tubes-cornues.

Alambics.

600. — Lorsque la distillation doit produire des quantités considérables de produits distillés, ce qui est le cas pour l'eau ou pour l'alcool, on emploie un appareil distillatoire en cuivre étamé auquel on a donné le nom d'*Alambic* (fig. 181).

L'alambic des laboratoires se compose de trois parties principales :

1° La *chaudière* ou *cucurbite* dans laquelle s'enmagasine le liquide à distiller. — A.

2° Le *chapiteau* B qui termine la chaudière à sa partie supérieure, et la met au moyen d'un conduit *d*, en communication avec le réfrigérant.

3° Le *réfrigérant* C dans lequel on refroidit un tube d'étain tourné en spirale nommé *serpentin* S, à travers lequel passent les vapeurs qui se condensent.

601. — La chaudière est parfaitement installée sur un fourneau spécialement affecté à son service. Elle peut être mise en communication au moyen d'un robinet (qui permet de l'isoler à volonté), avec un tube abducteur T qui amène l'eau qu'il faut distiller.

Lorsqu'il s'agit de la distillation de l'alcool, on ne peut introduire celui-ci directement dans la chaudière ; le contact immédiat du métal chauffé communique en effet au liquide qui distille une odeur empyreumatique qu'il faut éviter. Il faut alors faire usage d'une seconde chaudière A' (fig. 182) en cuivre étamé, qui plonge dans la première de manière à ne point toucher le fond de la cucurbite, et à s'appuyer exactement sur le collet de celle-ci. L'Alcool introduit dans ce bain-marie est chauffé par l'intermédiaire de l'eau de la chaudière.

602. — Le chapiteau est de forme assez variable. Il porte à sa partie inférieure I un disque qui s'ajuste parfaitement dans la rainure de la gorge supérieure de la chaudière A (fig. 181) où on le maintient avec un bon ciment ou du mastic de fer.

Au sommet se trouve le tuyau *d* qui conduit les vapeurs de la chaudière au serpentin.

603. — Ce dernier S est soumis à l'action refrigérante d'une masse d'eau qui se renouvelle sans cesse et qui occupe tout l'intérieur du vase cylindrique C auquel on a donné pour cette raison le nom de réfrigérant. Pour opérer ce renouvellement continuel de l'eau qui doit servir à refroidir, le réfrigérant porte sur sa paroi, un tube F qui reçoit la décharge constante d'un robinet d'eau froide R. Le tube F amène cette eau froide dans le fond du réfrigérant parce qu'on sait que l'eau chaude gagne

promptement le niveau supérieur. En revanche à la partie extrême du réfrigérant, en D, on ajuste un tuyau d'écoulement G qui sert à dégorger l'appareil de l'eau qui a servi à refroidir.

Cette eau devenue chaude, peut être ensuite avantageusement utilisée pour alimenter la chaudière.

604. — Le liquide qui distille s'écoule par le tube O, à l'extrémité duquel on dispose un flacon pour le recevoir. Une distillation bien conduite produit toujours un petit filet liquide dont le diamètre ne change pas sensiblement pendant toute la durée de l'opération.

605. — La pratique des appareils distillatoires a démontré les difficultés sérieuses qu'offre le nettoyage d'un serpentin en spirale, et a mis en usage une disposition beaucoup plus commode. (fig. 183.) Le tube est façonné en zig-zag et porte à chaque angle une boîte taraudée A' fermée par une plaque vissée en cuivre *a* qu'il suffit d'enlever pour nettoyer parfaitement l'intérieur des tuyaux, et les maintenir dans un état de propreté parfaite.

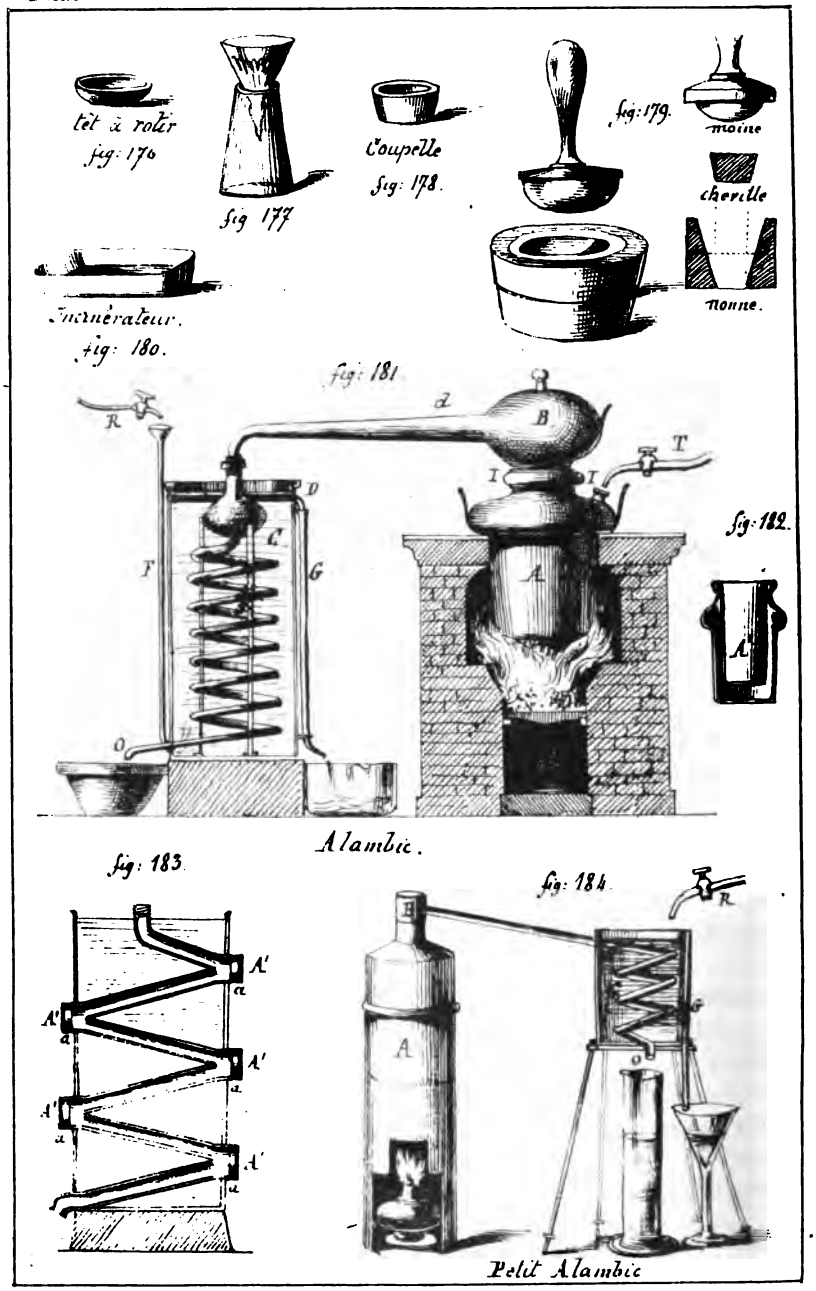
606. — Les liquides soumis à la distillation ne se volatilisent pas tous, à la même température. Ainsi si nous fesons chauffer en même temps sur trois bains de sable des ballons de verre renfermant le premier, de l'eau, le second de l'alcool, et le troisième de l'éther, et si nous suspendons dans chacun de ces liquides un thermomètre dont nous observons attentivement les indications, nous constaterons que l'éther commence à bouillir le premier, en consommant une quantité de chaleur que le thermomètre fixe à 35 degrés et demi et qu'il ne dépasse pas.

Peu après, l'alcool bout également et le thermomètre atteint 78°. Enfin, l'eau n'entre en ébullition que beaucoup plus tard et lorsque le thermomètre a marqué 100°.

Or ces liquides qui possèdent la faculté d'entrer en ébullition à des températures si différentes, conservent chacun d'eux la propriété de bouillir toujours à la même température, bien entendu quand les conditions de pression sont les mêmes.

Il importe donc avant de procéder à la distillation de connaître exactement le point d'ébullition du liquide sur lequel on opère pour ne pas hâter et compromettre l'opération par une température trop élevée.

Planche 21.


tet à roter
fig: 176
fig 177
Coupelle
fig: 178.
fig: 179.
moine
cheville
nonne.
Incinérateur.
fig: 180.
fig: 181
R
d
B
T
I
I
D
C
F
G
O
A
fig: 182.
A'
Alambic.
fig: 183.
A'
a
fig: 184.
R
B
A
G
O
Petit Alambic

607. — Les liquides ne s'échauffent pas non plus de la même manière que les solides. Dans ces derniers en effet la chaleur se propage en passant d'une molécule à l'autre; la molécule chauffée communique sa chaleur à la voisine qui la cède à la suivante et ainsi de suite. Dans les liquides au contraire la molécule chauffée acquiert plus de légèreté que sa voisine ; elle s'élève alors à la surface du liquide en fesant place aux autres, et celles-ci soumises à l'action continue du feu, s'élèvent de la même manière en déplaçant les premières qui se sont un peu refroidies par leur passage au travers des couches supérieures qui étaient froides. Il y a donc un mouvement continuel d'ascension des molécules les plus chaudes et de descente des molécules les plus froides, jusqu'à ce qu'elles aient toutes la même température. L'équilibre n'est jamais atteint complétement parce que ou bien les molécules de la surface perdent par rayonnement leur chaleur acquise si l'on arrête le feu, ou bien elles se réduisent en vapeurs si on continue à chauffer.

On vérifie ce mouvement constant des liquides chauffés, en faisant bouillir de l'eau dans laquelle on a introduit un peu de sciure de bois ; les particules ligneuses ayant à peu près la même densité que l'eau s'élèvent et retombent successivement.(Violette.)

608. — La distillation est fréquemment utilisée dans les laboratoires. Elle permet non seulement de se procurer à un état de pureté absolue l'eau qui tient toujours en solution des matières salines, mais aussi d'extraire de certains liquides des corps qui y sont dissouts et même de séparer des liquides qui sont mélangés pourvu qu'ils soient inégalement volatils.

609. — Pour opérer convenablement la distillation de l'eau, il faut lui ajouter un peu de chaux, dans le but d'amener les chlorures qu'elle peut renfermer, à se fixer sur cette base et de réduire ainsi leur volatilité.

En outre, il est bon de rejeter les premières portions du liquide qui aura distillé, parce qu'elles ont rincé pour ainsi dire, une première fois l'appareil.

610. — Si l'on mélange un peu d'alcool avec une grande quantité d'eau, et qu'on distille ce mélange, les premières portions du liquide qui distillera ne seront autres que l'alcool qui se séparera vers 78° tandis que l'eau ne se volatilisera qu'à 100°.

Le même fait se passe avec le vin. La partie qui distille d'abord est l'esprit de vin ou *alcool*, et quand on continue l'opération, le liquide qui distille se charge d'eau, et donne *l'eau-de-vie*.

611. — La distillation des extraits de matières végétales ou des huiles essentielles se pratique dans des alambics de construction analogue à celui de la fig. 182, seulement le bain-marie est percé de trous et la substance végétale est introduite dans ce bain-marie où elle reçoit parfaitement l'action de l'eau bouillante sans craindre l'altération que produirait infailliblement son contact avec les parois fortement chauffées de la chaudière.

La majeure partie des essences s'obtient par la distillation avec l'eau, des organes végétaux. Quelques-unes s'extraient par simple incision de la plante qui les renferme ; d'autres enfin s'obtiennent par distillation et par expression ; telles sont les essences de citron, de cédrat, de bergamotte, etc.

612. — On fait quelquefois usage, dans les laboratoires, de petits alambics portatifs (fig. 184) construits d'après les principes que nous avons examinés et qui servent aux distillations des alcools, des huiles essentielles, des huiles de naphte et enfin d'autres matières organiques, dont nous venons de parler. Il suffit d'inspecter la figure pour se rendre compte de la marche de l'appareil, qui est d'ailleurs identique à celle du grand alambic.

613. —Dans la distillation des huiles essentielles on emploie un récipient spécial mieux approprié à l'opération que l'on veut faire. Il a pour effet de réparer naturellement, pendant la réception des huiles condensées, jusqu'aux dernières traces d'eau qui accompagnent généralement les huiles. Cet appareil (fig. 185) nommé récipient *florentin*, est un flacon dont la partie inférieure, très-évasée, est pourvue d'une longue tubulure *ab* affectant la forme d'un S.

L'extrémité *b* ne doit pas dépasser le niveau de l'orifice supérieur du vase. L'eau et l'huile tombent mélangés dans le récipient où, bientôt, en vertu de sa moindre densité, l'huile reste à la surface, tandis que l'eau gagne le fond. Au fur et à mesure de la marche de la distillation, le récipient se remplit de liquide, et l'eau, poussée par la pression de l'huile qui surnage, s'écoule par le bec du récipient, en *b*.

614. — On modifie quelquefois ce récipient en l'additionnant d'un bec d'écoulement *ec* (fig. 186) qui permet l'écoulement de l'huile en même temps que celui de l'eau qui s'opère par le tube *ab*.

Pour les essences plus lourdes que l'eau, comme l'essence d'amandes amères, on recueille le produit distillé dans un vase cylindrique (fig. 187), muni d'un tube latéral placé vers le haut, par lequel l'eau s'écoule tandis que l'essence reste au fond. L'eau chargée d'essence qui prend un aspect laiteux est mise de côté pour être soumise de nouveau à la distillation. De cette manière, la quantité d'eau reste toujours également saturée d'essence, ce qui évite une cause notable de perte.

615. — Une première distillation de liquides très-volatils tels que l'alcool, l'éther, etc., ne fournit pas ordinairement des produits suffisamment purs, pour certaines opérations qu'il s'agit d'exécuter.

Il faut alors procéder à une seconde distillation du produit obtenu ; et, comme c'est à la présence de l'eau que ces substances doivent presque toujours de n'être pas d'un emploi convenable, on les distille alors en les traitant avec des matières très-avides d'eau comme la chaux vive, l'hydrate de potasse fondu, ou le chlorure de calcium.

Cette distillation nouvelle prend le nom de *rectification*.

616. — S'il est nécessaire de distiller à nouveau, un produit chargé de principes aromatiques, et qu'il faille ajouter pour cela une nouvelle portion de matières aromatisantes, l'opération prend alors le nom de *coobation*.

Cornues et récipients.

617. — On se sert des cornues et de leurs récipients pour faire la plus grande partie des distillations qui se pratiquent ordinairement dans les laboratoires.

La cornue (fig. 188) est un vase pyriforme terminé à sa partie supérieure par une allonge ou col qui descend obliquement en diminuant de diamètre de manière à lui permettre de pénétrer dans les tubulures des récipients où se rend le produit distillé.

Les anciens auteurs les nommaient *retortes* à cause de leur forme particulière.

618. — La cornue est dite simple quand elle a pour toute ouverture celle de son col. Elle est dite *tubulée* quand elle porte sur le haut (fig. 189) une tubulure qui permet l'introduction directe des matières à traiter.

619. — On distingue dans toute cornue trois parties principales :

1° La partie sphérique inférieure qu'on appelle le *ventre* ou la *panse*.

2° La partie supérieure qui porte le nom de *voûte* ou de *dôme*, et enfin

3° La partie latérale courbée qui porte le nom de *col*.

620. — Les cornues tubulées sont d'un excellent usage dans la plupart des cas, où même la cornue simple peut servir. Il est en effet plus facile d'introduire les substances solides ou liquides par la tubulure du dôme de la cornue, que par son col. En outre, dans une quantité d'expériences, on peut adapter sur cette tubulure, soit un tube spécial dont nous parlerons, et qui permet de verser, même pendant la marche de l'opération, les agents liquides qui sont nécessités par les réactions chimiques à produire, soit un thermomètre qui indique la température du liquide que l'on distille.

Les cornues tubulées se ferment avec un bouchon de verre usé à l'émeri, quand on ne fait pas usage des accessoires que nous venons d'indiquer.

621. — On trouve dans le commerce des cornues de verre, de grès, de porcelaine, de fonte, de plomb et même d'argent et de platine ; mais ces dernières faites de métaux très-cher, sont peu employées.

622. — Les cornues de verre doivent être choisies de manière à n'offrir ni bulles d'air, ni grains, ni stries trop prononcées ; elles doivent autant que possible avoir une égale épaisseur dans tous leurs points pour éviter les inégalités de dilatation qui provoquent aisément le bris de verre. Les plus minces sont souvent celles qui résistent le mieux à l'action de la chaleur.

Il importe aussi que l'axe du col, fasse avec l'axe de la portion pyriforme, un angle sous-jacent d'une aiguité assez prononcée, afin de favoriser l'écoulement des vapeurs condensées dès qu'elles ont pénétré dans le col.

623. — Les cornues sont d'ailleurs, hautes et étroites, ou larges et surbaissées, suivant la nature des liquides à distiller et les phénomènes physiques qui se produisent pendant la distillation.

Ainsi un liquide visqueux, qui produit un boursoufflement considérable lorsqu'il est chauffé, demandera une cornue à panse allongée, pour que les bulles gazeuses n'entraînent rien dans le col. Une substance très-fixe au contraire, comme l'acide sulfurique, ou l'acide phosphorique, se distillera plus rapidement dans une cornue surbaissée.

On préfère aussi les cornues qui ont un col très-large à sa naissance et qui s'amincit peu à peu vers son extrémité, parce que cette disposition favorise la condensation des vapeurs.

624. — Les vapeurs condensées dans le col de la cornue sont conduites au récipient, tantôt par le col même de ce dernier appareil, tantôt par l'intermédiaire d'une allonge de verre droite ou recourbée qui s'adapte elle-même sur un récipient à col court.

625. — Le récipient à col long (fig. 190) n'est autre chose qu'une sphère de verre portant une tubulure *a* très longue dans laquelle s'engage soit à frottement (fig. 190) soit au moyen d'un bouchon qu'il traverse, le col de la cornue (fig. 191).

Une seconde tubulure *b* beaucoup plus petite que le col *a* et dont l'axe est perpendiculaire à l'axe de ce dernier, reçoit d'habitude un bouchon traversé par un tube droit. Cette addition a pour but de ne pas fermer hermétiquement l'appareil pendant la marche de l'opération, et de ménager aux vapeurs qui ne pourraient se condenser, une ouverture de sortie qui empêche l'augmentation de pression à l'intérieur de l'appareil, et envoie dans une cheminée d'appel les vapeurs corrosives qui pourraient se produire.

626. — Il est cependant des cas, lorsqu'on opère des distillations avec des acides énergiques qui attaquent les matières organiques, comme l'acide azotique par exemple, où l'on ne peut disposer l'appareil dans ces conditions. Alors, pour éviter l'usage des bouchons, on choisit une cornue dont le col entre bien à frottement dans le col du récipient, et on fixe celui-ci, au moyen d'un support en bois ou en fer, en lui tournant la petite tubulure vers le bas (fig. 192) et l'engageant dans le goulot d'un flacon qui sert de récipient définitif. De cette façon il n'y a pas à

craindre que l'acide distillé se détériore ; seulement il faut que l'opérateur surveille attentivement le refroidissement du récipient pour empêcher l'eau qu'il emploie à cette manœuvre de lécher le verre et de pénétrer à son insu dans le flacon où se trouve l'acide. Le mieux est d'opérer ce refroidissement avec du papier à filtrer ou un linge imbibé d'eau qu'on renouvelle et qu'on étale sur la partie sphérique du récipient.

627. — L'allonge droite ne s'emploie guère que pour suppléer à une cornue dont le col est trop court. Elle s'adapte en fermant l'ouverture *a* (fig. 193) au moyen d'un gros bouchon percé d'une ouverture nécessaire pour recevoir le col de la cornue ; à son extrémité effilée on adapte un autre bouchon qu'elle traverse et qui se fixe sur un récipient à col court que l'on dispose comme nous l'avons dit plus haut et comme l'indique la figure.

628. — L'allonge recourbée supplée à l'allonge droite dans le cas où le produit distillé doit pénétrer dans de petits matras ou de petits ballons (fig. 194).

629. — Dans la distillation à la cornue, il faut, comme dans la distillation à l'alambic, provoquer la condensation complète des vapeurs ; pour exécuter convenablement cette condition, il importe de refroidir le récipient où s'emmagasine le produit distillé.

630. — Dans la plupart des cas, ce refroidissement s'effectue en faisant plonger le récipient dans un baquet d'eau froide qu'on renouvelle aisément, ou bien en le couvrant d'un linge et le plaçant sous un filet d'eau froide qui coule constamment.

631. — Mais il arrive que certaines vapeurs demandent pour se condenser un refroidissement plus énergique. Il faut alors recourir à l'emploi de mélanges frigorifiques, et nous donnons ci-après, les compositions de ceux auxquels on peut recourir en pareil cas :

NUMÉROS D'ORDRE.	MÉLANGES DE SELS ET D'EAU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
1	Chlorhydrate d'ammoniaque,	5 parties.	de + 10° à — 12°22.
	Azotate de potasse,	5 »	
	Eau,	16 »	
2	Azotate d'ammoniaque,	1 »	de + 10° à — 13°88.
	Carbonate de soude,	1 »	
	Eau,	1 »	
3	Azotate d'ammoniaque,	1 »	de + 10° à — 15°55.
	Eau,	1 »	
4	Chlorhydrate d'ammoniaque,	5 »	de + 10° à — 15°55.
	Azotate de potasse,	5 »	
	Sulfate de soude,	8 »	
	Eau,	16 »	

NUMÉROS D'ORDRE.	MÉLANGES DE SELS ET D'ACIDES ÉTENDUS D'EAU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
5	Phosphate de soude,	9 parties.	de + 10° à — 6°11.
	Azotate d'ammoniaque,	6 »	
	Acide nitrique étendu d'eau,	4 »	
6	Sulfate de soude,	6 »	de + 10° à — 10°.
	Azotate d'ammoniaque,	5 »	
	Acide azotique étendu,	4 »	
7	Phosphate de soude,	9 »	de + 10° à — 10°11.
	Acide azotique étendu,	4 »	
8	Sulfate de soude,	6 »	de + 10° à — 12°22.
	Chlorhydrate d'ammoniaque,	4 »	
	Azotate de potasse,	2 »	
	Acide azotique étendu,	4 »	
9	Sulfate de soude,	3 »	de + 10° à — 16°11.
	Acide azotique étendu,	2 »	
10	Sulfate de soude,	5 »	de + 10° à — 16°11.
	Acide sulfurique étendu,	4 »	
11	Sulfate de soude,	8 »	de + 10° à — 17°77.
	Acide chlorhydrique,	5 »	

NUMÉROS D'ORDRE.	MÉLANGE DE NEIGE ET DE SEL OU D'ALCALI OU D'ACIDE ÉTENDU.		ABAISSEMENT DU THERMOMÈTRE.
12	Neige,	1 partie.	de 0° à — 17°77.
	Sel marin,	1 »	
13	Chlorure de calcium hydraté,	3 »	de 0° à — 20°27.
	Neige,	2 »	
14	Potasse,	4 »	de 0° à — 28°33.
	Neige,	3 »	
15	Neige,	1 »	de — 6°66 à — 51°.
	Acide sulfurique étendu (1),	1 »	
16	Neige ou glace pilée,	2 »	de — 17°77 à — 20°55.
	Sel marin;	1 »	
17	Neige,		de — 17°77 à — 43°33.
	Acide azotique étendu,		
18	Chlorure de calcium hydraté,	2 »	de — 17°77 à — 54°44.
	Neige,	1 »	
19	Neige ou glace pilée,	1 »	de — 20°55 à — 27°77.
	Sel marin,	5 »	
	Chlorhydrate d'ammoniaque et azotate de potasse,	5 »	
20	Neige,	2 »	de — 23°33 à — 48°88.
	Acide sulfurique étendu,	1 »	
	Acide azotique étendu,	1 »	
21	Neige ou glace pilée,	12 »	de — 27°77 à — 31°66.
	Sel marin,	5 »	
	Azotate d'ammoniaque,	5 »	
22	Chlorure de calcium hydraté,	3 »	de — 40° à — 58°33.
	Neige,	1 »	
23	Acide sulfurique étendu,	10 »	de 50°55 à — 68°33.
	Neige,	8 »	

632. — Le mélange frigorifique le plus employé, quand, bien entendu la saison le permet, est le mélange de neige et de sel marin, ou de glace et de sel marin. Voici comment on le prépare le plus convenablement.

1. Pour produire ce degré de froid, on ramène d'abord la neige et l'acide sulfurique étendu d'eau à — 6°66, en les plaçant séparément dans un mélange frigorifique convenable et les mêlant ensuite.

On doit s'y prendre de la même manière pour faire les mélanges suivants.

Lorsque l'appareil distillatoire est entièrement disposé et prêt à fonctionner, on commence par refroidir le récipient au moyen de quelques morceaux de glace dont on l'entoure dans la terrine de terre où il est placé.

On pile alors un peu de glace et de sel mélangés dans le mortier de fonte ; et comme celle-là se fond en partie, sous l'action du pilon, et à cause de la température du mortier qui n'a pas eu le temps de se refroidir encore, on rejette ce premier mélange qui ne peut, comme cela se comprend, conserver longtemps sa qualité frigorifique.

On prépare alors le mélange définitif en prenant une partie du poids de glace et une demi-partie ou un tiers seulement de chlorure sodique. L'excès de sel vaut mieux dans ce cas pour que la température se soutienne plus facilement à — 18°.

Tant que la glace n'est pas entièrement réduite, il faut continuer la pulvérisation, ou sinon elle ne tardera pas à se liquéfier et à rendre impossible le maintien de la température au degré voulu ; tandis que si la glace est bien pilée et le mélange bien opéré, il suffit d'agiter de temps en temps pour renouveler le mélange et maintenir le froid obtenu.

A l'aide d'une cuiller en fer, on dispose le mélange frigorifique autour du récipient et l'on soutire l'eau provenant de la liquéfaction au moyen d'un syphon en verre.

633. — Nous avons dit précédemment de quelle manière s'agencent et se disposent les diverses portions d'un appareil distillatoire monté avec la cornue et son récipient.

Il faut reconnaître que la distillation avec la cornue offre pour le manipulateur, un avantage que n'a pas la distillation à l'alambic.

En effet, par suite de la transparence du verre, l'opérateur peut aisément suivre tous les phénomènes physiques et chimiques de l'opération, apprécier les modifications que produit l'application de la chaleur sur le liquide traité, et déduire des indications précieuses sur les propriétés et même sur ses constituants. — Il est vrai que la manipulation elle-même réclame beaucoup d'attention. Ainsi, en supposant qu'il s'agisse d'effectuer la distillation à une température bien déterminée, voici, en résumé, comment l'opération devra être conduite :

634. — Après s'être rendu compte des phénomènes qui sont à

prévoir pendant le cours de la distillation, après avoir ainsi déterminé le choix d'une cornue haute et peu large, ou d'une cornue évasée et peu allongée, et s'être prononcé sur le rejet ou sur l'admission des bouchons en liége en raison de l'éventualité de leur corrosion, on disposera la cornue que l'on a choisie tubulée sur un bain de sable, sur un bain-marie, ou à feu nu, suivant les cas, et on adaptera sur la tubulure un thermomètre dont la boule *a* pénétrera à l'intérieur de la cornue (fig. 195). Si ce thermomètre ne peut se fixer qu'au moyen d'un bouchon de liége et que l'emploi de ce dernier soit cependant à déconseiller, on garnira la face inférieure du bouchon, de cire à cacheter qui la préservera, au moins partiellement. Le mieux serait d'avoir un bouchon en verre percé d'un trou pour livrer passage au thermomètre.

Le col de la cornue est introduit à frottement dans le col *b* du récipient choisi pour l'expérience. Ce dernier doit avoir une capacité proportionnée à la faculté de condensation des vapeurs qui distillent. Il est maintenu pendant l'opération par un support à pince fait en bois, en cuivre ou en fer, et il repose sur le fond d'une petite terrine ou, comme nous l'avons dit n° 626, sur le goulot d'un flacon recepteur du liquide distillé.

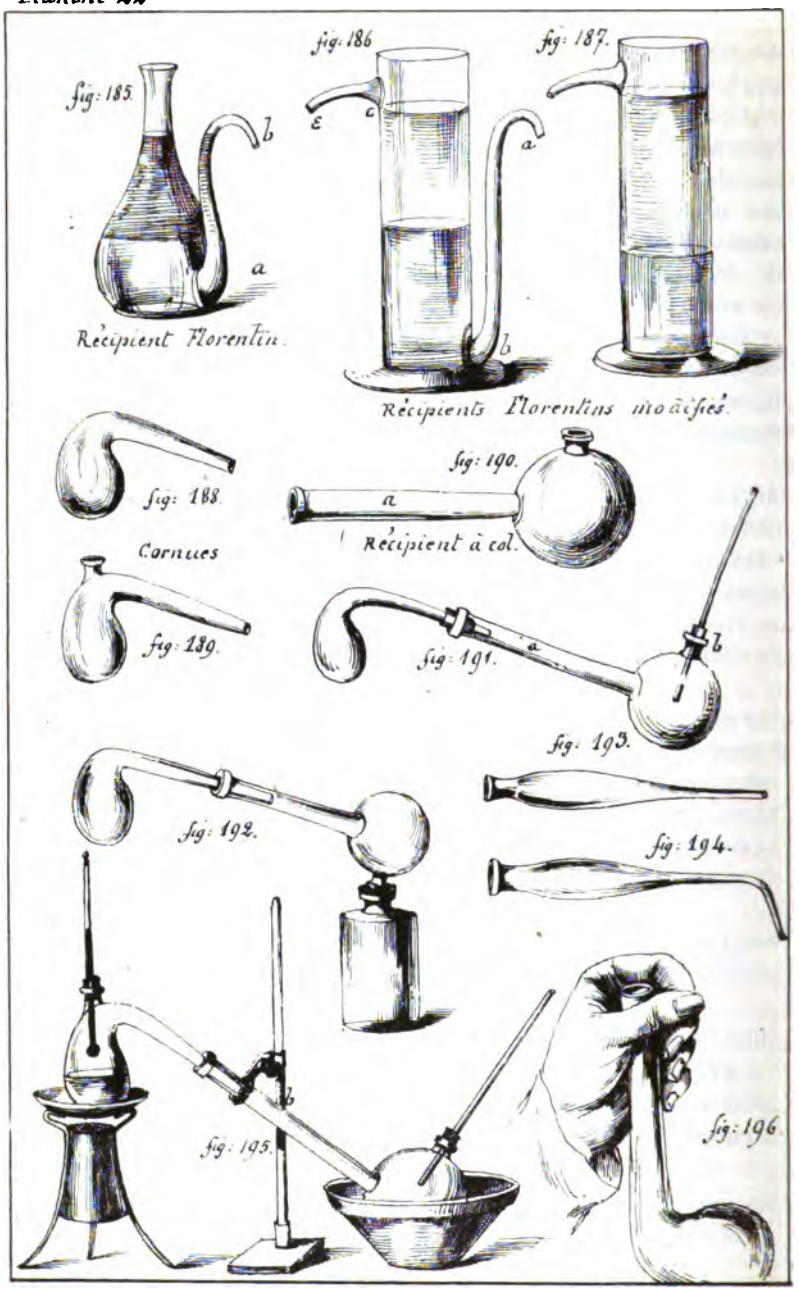
Dans ce dernier cas, la petite tubulure *c* ne porte aucune armature; dans le cas précédent, au contraire, elle est pourvue d'un bouchon de liége ou de gutta-percha, ou même de soufre que traverse un tube droit *d* qui pénètre jusqu'à moitié de la boule du récipient et qui conduit l'excès des vapeurs non condensées, ou les gaz nuisibles qui peuvent se dégager pendant l'opération, sous une cheminée d'appel qui les emmène au dehors.

On procédera au refroidissement du récipient d'après l'une des méthodes indiquées aux n°s 626 et 630. Puis on commencera à chauffer la cornue pour provoquer la distillation.

On fera usage du bain de sable posé sur la lampe à gaz n° 309, n° 310, ou n° 311, ou sur les fourneaux n°s 270, 273 et 275. Si la température doit être assez élevée, et des bains-marie n° 505, n° 506 et n° 508, si au contraire il faut ménager l'application de la chaleur.

635. — Enfin, on chauffera la cornue à feu nu s'il faut recourir à une chaleur intense. Cette dernière manière n'est pas sans

Planche 22



C. R.

dangers à cause de la difficulté qu'on éprouve de chauffer bien également en tous ses points la cornue distillatoire, et le danger qu'il y a d'amener la fusion du verre.

Aussi conseille-t-on de les enduire extérieurement d'une pâte réfractaire qui les garantit assez bien et des déformations et des contractions trop inégales.

Cette pâte se compose d'argile plastique et de sable bien délayé dans un peu d'eau.

Suivant Frésénius on peut ajouter à l'eau employée à délayer l'argile, un peu de carbonate de soude ou de borax.

On applique cet enduit avec un pinceau, et on en passe ainsi plusieurs couches, jusqu'à ce que le tout soit convenablement couvert, ou bien on fait une galette de cette pâte et on l'applique sur la panse de la cornue en pétrissant avec le pouce les coins relevés de l'enveloppe, de manière à conserver la même épaisseur de pâte dans tous les points.

636. — L'introduction dans la cornue des matières liquides ou solides qui doivent amener la réaction chimique et partant la distillation, est aussi une opération délicate, qu'il faut veiller à exécuter convenablement. Les manipulateurs commençants sont en général fort maladroits pour tous ces détails. Nous croyons leur rendre service en indiquant des procédés très-simples que la pratique seule fait découvrir.

637. — Supposons qu'il s'agisse d'abord d'introduire dans une cornue simple un corps solide pulvérisé et un liquide acide. Le corps en poudre est placé sur un morceau de papier glacé ayant environ $0^{m}25$ de long sur $0^{m}15$ de large, et le liquide acide préparé, est versé dans un verre à pied (n° 440).

L'opérateur s'assure d'abord que la cornue qui doit servir est bien propre, et surtout bien séchée ; la moindre trace d'humidité devra la faire rejeter, à moins qu'on ne la pose sur un bain de sable pour la sécher complétement.

Il prend ensuite la cornue dans la main gauche, il la tient verticalement, la panse vers le bas, et enveloppe avec le poing l'orifice du col, de façon à ce que le pouce et le doigt indicateur de la main fassent pavillon d'entonnoir tout naturellement (fig. 196).

De la main droite il saisit le papier glacé en le contournant

légèrement en chenal, et l'approche de l'orifice du col de la cornue. Il l'incline et déverse la matière pulvérisée qui tombe directement dans la panse et sur le dôme de la cornue. Il peut se faire qu'un peu de matière soit restée sur la main gauche; avec un pinceau de marte, que l'opérateur prend quand il a déposé le papier glacé, il le fait tomber dans la cornue, puis, secouant celle-ci en la relevant par quelques coups qu'il imprime avec les doigts, il ramène toute la substance dans le fond de la cornue, et vérifie qu'il n'en reste pas dans le col.

Il faut surtout se garder d'employer pour cette manœuvre des entonnoirs de verre, qui s'obstruent très facilement et qui provoquent toujours de fausses manœuvres.

638. — Pour introduire le liquide, il faut plus de précautions encore pour éviter que le col n'en soit humecté ; en effet toute goutte d'acide qui s'attacherait au col de l'appareil, se mélangerait aux vapeurs condensées pendant la distillation, et entacheraient par conséquent la pureté de ces dernières.

On obvie à cet inconvénient en fesant usage d'un entonnoir dit *à tube*, *ab* (fig. 197).

La cornue étant replacée verticalement et soutenue comme précédemment de la main gauche, on introduit le tube entonnoir bien desséché, de façon à ce que son extrémité inférieure vienne plonger à peu près dans le fond de l'appareil ; puis on le maintient entre le pouce et le corps de l'index qu'on rapproche légèrement.

On saisit le verre à pied de la main droite, et appuyant le bec de ce dernier du pavillon de l'entonnoir, on verse avec précaution l'acide qu'il contient, en ayant soin de ne point changer, quoiqu'il arrive, la position de la main gauche, et d'empêcher le bout du tube de plonger dans le liquide déversé. Lorsque tout a passé, l'opérateur soulève verticalement d'un ou de deux centimètres seulement le tube entonnoir, et il examine si son extrémité inférieure a bien égoutté. Cela fait, il ramène la cornue dans la position horizontale (figure 198) en conservant toujours le tube entonnoir serré dans la main; puis il l'incline légèrement, comme s'il voulait en déverser le contenu. Par cette manœuvre, la gouttelette de liquide que la capillarité maintenait à l'extrémité du tube, revient dans l'intérieur de celui-ci ; l'opérateur peut alors retirer le tube entonnoir sans mouiller le col de l'appareil.

Si, malgré ces précautions, quelques tâches liquides s'étaient produites il suffirait de rouler en spirale autour d'un tube de verre un morceau de papier à filtrer, et de l'introduire dans le col, pour absorber le mieux possible la liqueur répandue.

L'introduction des matières solides et liquides dans une cornue tubulée se pratique plus aisément à cause de la voie directe qu'offre la tubulure. C'est donc par cette tubulure qu'on introduira le corps solide, comme nous l'avons dit plus haut, et le liquide, avec un entonnoir à court ajutage, au lieu d'un entonnoir à tube.

639. — Nous n'avons pas insisté sur la qualité du verre dont sont confectionnées d'habitude les cornues de laboratoire, parce que le commerce fournit aujourd'hui ces appareils convenablement fabriqués. Cependant il est bon, dans les expériences précises de s'assurer que ce verre est inattaquable par les acides.

Le meilleur moyen est de faire bouillir dans une cornue, pendant quelques heures de l'eau régale. Si après lavage et séchage, le verre ne présente pas de taches, c'est qu'il est de bonne qualité.

Nous rappellerons cependant ici les expériences faites par Frésénius, sur l'influence exercée par certains liquides sur les vases en verre.

Ainsi : un litre d'eau ordinaire, qui a bouilli longtemps dans un vase de verre, lui enlève environ 14 milligrammes de substances.

Un litre d'acide chlorhydrique,	lui enlève	seulement	0,0047
Un litre de solution de sel ammoniac	»	»	0,0397
» » » carbonate de soude	»	»	0,450

Distillation des acides denses et particulièrement de l'acide sulfurique.

640. La plupart des acides denses, comme l'acide phosphorique, l'acide arsénique et particulièrement l'acide sulfurique, ne peuvent supporter l'action de la chaleur sans donner lieu à de fréquents soubresauts dont la violence amène parfois le bris de la cornue. Les causes de cette difficile volatilisation ne tiennent pas seulement à l'extrême densité des liquides, mais aussi à la précipitation qui se fait de composés solides

que fait apparaître la distillation. Ainsi, lorsque l'acide sulfurique a distillé pendant quelque temps, une notable quantité de sulfate de plomb se précipite au fond de la cornue, et l'échauffement graduel de ce dernier, produit tout à coup dans le bain des secousses violentes, qui donnent lieu à de dangereuses projections d'acide dans le col de l'appareil.

On a conseillé de remédier à cet inconvénient, en introduisant dans l'acide sulfurique, avant l'opération, des fragments de fil de platine qui répartissent la chaleur dans la masse liquide.

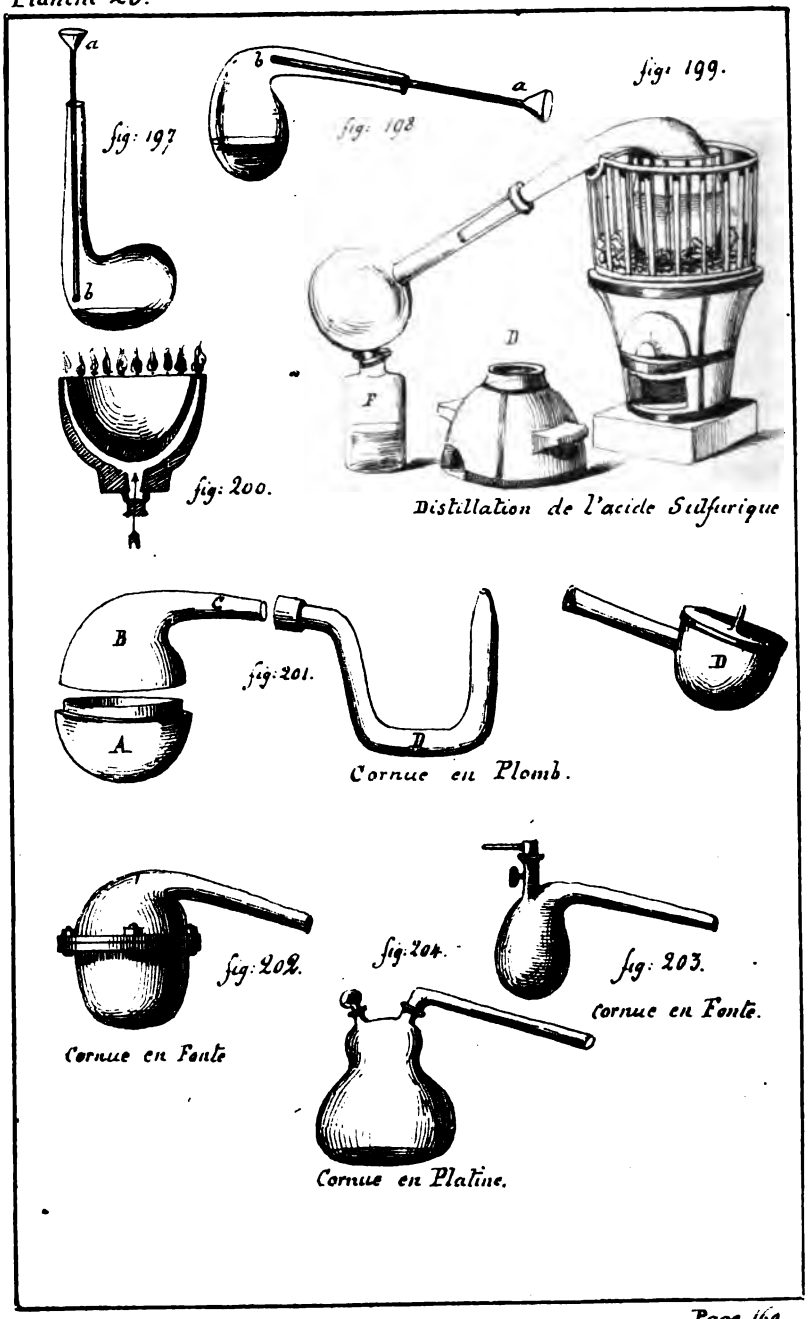
Mais la pratique actuelle fait usage d'un meilleur moyen que nous conseillons, et qui est dû à feu M. le professeur Delvaux.

Une double grille concentrique (fig. 199), portant à sa partie centrale A un bain de sable en terre réfractaire, est placée sur un fourneau à évaporation. La cornue à acide sulfurique est posée au centre de l'appareil de façon à ce que le fond vienne s'asseoir sur le bain de sable. L'intervalle laissé entre les deux grilles est chargé de bon charbon de bois noir mélangé d'un peu de coke; puis à la hauteur du niveau de l'acide de la cornue, on répand dans la double grille des charbons allumés en ayant soin de bien les répartir, pour que le feu marche sur tout le pourtour avec la même intensité. On recouvre la grille du dôme *D* du fourneau, et bientôt la distillation commence.

Il est inutile d'ajouter que l'appareil est pourvu d'un récipient dont la tubulure tournée vers le bas s'engage dans le goulot d'un flacon récepteur *F*.

Par cette disposition, l'acide sulfurique est chauffé par le pourtour de son volume et non par le fond; en outre l'échauffement s'effectuant d'abord vers le niveau supérieur, on n'a pas à craindre l'agitation du liquide dont nous avons rendu compte au n° 607. — Dès lors la distillation est tranquille et n'offre pas la moindre difficulté ni le moindre danger. La seule précaution est de bien surveiller le feu. Il doit en effet se propager de haut en bas, à l'inverse par conséquent de ce qui se fait toujours, et pour cette raison il réclame une surveillance constante de la part de l'opérateur. On renouvelle

Planche 23.


a
b
fig: 197
b
a
fig: 198
fig: 199.
D
F
fig: 200.
Distillation de l'acide Sulfurique
B
C
fig: 201.
A
D
D
Cornue en Plomb.
fig: 202.
Cornue en Fonte
fig: 204.
fig: 203.
cornue en Fonte.
Cornue en Platine.

les charbons consumés au fur et à mesure de leur combustion, et l'expérience s'achève ainsi dans les meilleures conditions.

Feu M. le professeur Peters-Vaust a modifié ce procédé en remplaçant la double grille chauffée avec le charbon, par une lampe à gaz construite d'après le même principe.

La figure 200 donne le modèle de cette lampe qui laisse au centre une cavité hémisphérique analogue au bain de sable de l'appareil précédent et dans laquelle repose la cornue distillatoire.

Cornues de grès et de porcelaine.

641. — Indépendamment de l'inconvénient que présente l'opacité de ces appareils, inconvénient qui empêche l'opérateur de suivre les phases de la distillation, ces cornues de grès et de porcelaine, bien que vernissées ou émaillées à l'intérieur, n'en sont pas moins d'un usage assez dangereux pour la distillation des liquides. Aussi n'y a-t-on guère recours que pour des distillations solides ou gazeuses.

Cornues de plomb.

642. — Les cornues de plomb n'ont qu'un usage très-restreint. Elles servent à la préparation de l'acide fluorhydrique qui attaque énergiquement le verre, et qui a peu d'action sur ce métal.

Ces cornues présentent une disposition spéciale qu'autorise d'ailleurs la préparation de l'acide dont il s'agit.

Elle se compose 1° de la partie inférieure A (fig. 201) qui a la forme d'une calotte hémisphérique d'un demi centimètre d'épaisseur environ, portant un rebord à rainure sur lequel vient s'adapter à recouvrement, 2° le *dôme* ou le chapiteau B, pourvu d'un col de moyenne longueur C.

Celui-ci s'engage à frottement dans un récipient D qui tantôt affecte la forme d'un large tube en U effilé à son extrémité de sortie et dont le refroidissement se fait en le plongeant dans un bain d'eau, ou dans un mélange réfrigérant; tantôt au contraire il a la forme d'une boîte dans laquelle on introduit une capsule de platine contenant un peu d'eau distillée qui condense les vapeurs fluorhydriques.

Il va sans dire que les cornues de plomb ne se chauffent que sur des bains de sable avec beaucoup de précautions pour ne pas amener la fusion du métal.

Il faut aussi que les joints de l'appareil soient parfaitement lutés ou mastiqués, pour éviter les fuites de gaz fluorhydrique dont l'action corrosive est des plus énergiques.

Cornues de fonte.

643. — La cornue de fonte ne sert guère qu'à la distillation du mercure.

C'est en effet le seul liquide qui par sa densité considérable ne pourrait être supporté dans des cornues de verre, du moins s'il s'agit de volumes un peu importants.

Elle est souvent construite dans les mêmes conditions que la cornue de plomb, c'est-à-dire formée de trois pièces qui s'ajustent au moyen de vis à écrous. (fig. 202).

D'autres fois la cornue est d'une pièce (fig. 203), portant à sa partie supérieure une tubulure qui se ferme avec un bouchon rodé et vissé, et par laquelle on introduit le mercure à distiller. Vers le haut et latéralement, est fixé le col de la cornue, auquel on adapte un tube de fonte qui amène le mercure distillé dans une cuvette pleine d'eau froide.

Il faut toujours enduire la cornue de fonte d'un peu de suif, ou d'un corps gras quelconque pour éviter l'oxydation du métal qui mettrait promptement l'appareil hors d'usage.

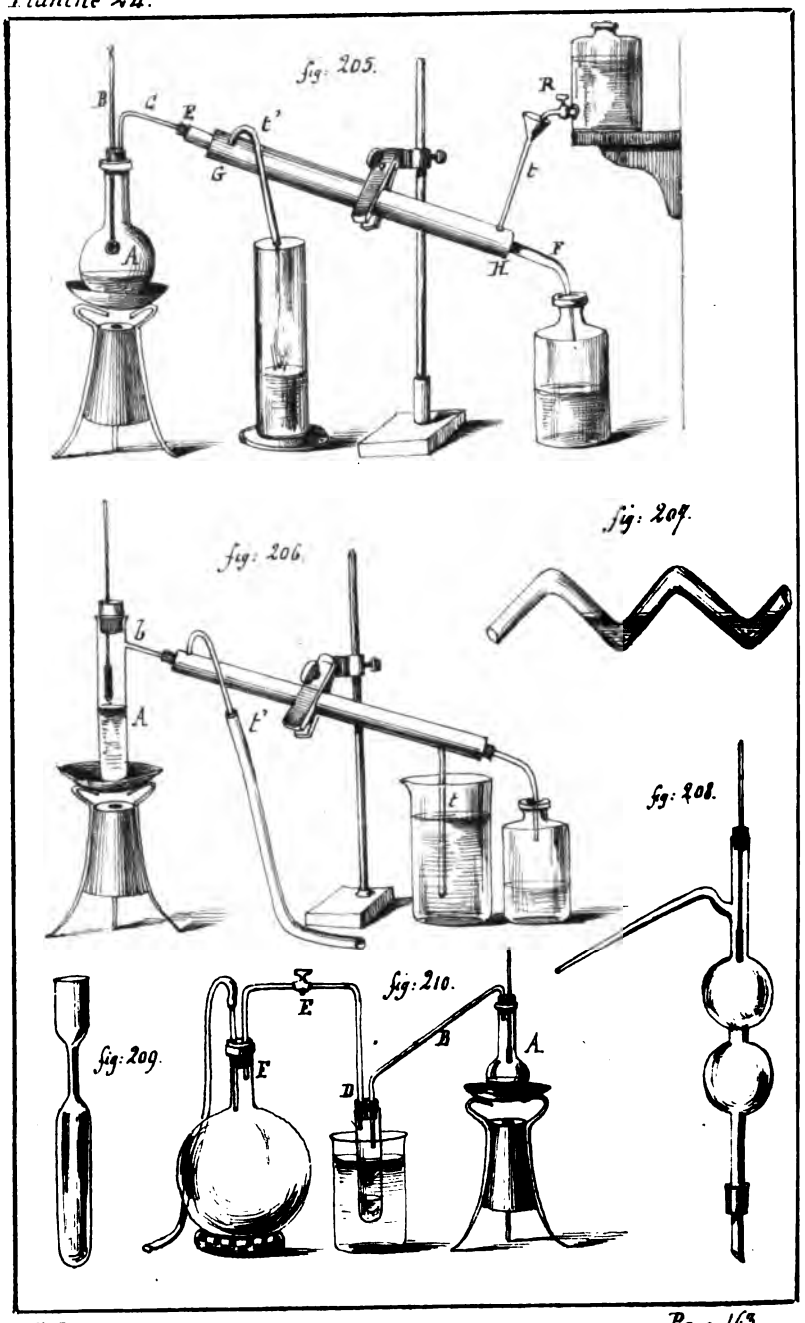
Cornues de platine.

644. — La cornue de platine (fig. 204), n'est plus guère employée, si ce n'est dans l'industrie, où elle sert à la distillation de l'acide sulfurique. — Dans le laboratoire elle n'a d'usage que pour distiller les liquides qui attaquent les autres appareils.

Toutes les recommandations que nous avons faites sur l'emploi du platine, et les précautions relatées quant aux matières qui le corrodent sont ici applicables. Nous renvoyons donc aux numéros 243 à 248 et 380 à 382.

—

Planche 24.



C.R

Ballons, matras et tubes-cornues.

645. — Ces appareils sont construits en vue de répondre aux difficultés que présente la distillation de liquides très volatils. Il importe en effet de hâter dans ce cas la condensation des vapeurs, et de les refroidir dès leur apparition.

A cet effet l'appareil distillatoire se compose (fig. 205) 1° d'un ballon ou d'un matras *A* dont la tubulure est pourvue d'abord soit d'un tube droit *B* par où le liquide est introduit dans l'appareil, soit d'un thermomètre qui permet de fixer la température de la distillation, ensuite d'un petit tube coudé *C* qui communique, au moyen du bouchon *E*, à un tube droit *EF* recourbé et affilé à son extrémité *F* qui pénètre dans le goulot d'un flacon récepteur.

Ce tube droit qui a environ un centimètre de diamètre, est légèrement incliné sur lui même pour ménager l'écoulement du liquide distillé et traverse un manchon *GH* en cuivre dans lequel se meut pendant toute l'opération un courant d'eau froide.

Tantôt, comme dans la figure qui nous occupe, l'eau arrive par le robinet R dont l'écoulement est constant ; pénètre par le tube *t* qui la conduit dans le manchon, où elle remonte et trouve un orifice de sortie en *t'*, où on la recueille.

D'autres fois (fig. 206), le manchon de cuivre porte deux tubes placés sur des diamètres opposés l'un au haut *t* et l'autre *t'* au bas du manchon. On plonge le tube *t* dans un vase rempli d'eau, puis on amorce le syphon présenté par cette disposition, en fesant le vide par le tube *t'*. Celui-ci porte un robinet qui règle l'arrêt ou la marche du syphon.

646. — 2° D'un *tube-cornue* A, figuré dans l'appareil qui nous occupe ; il est fermé à un bout et communique au tube réfrigérant par un ajutage latéral *b*. L'extrémité supérieure porte un bouchon traversé par un thermomètre. — La disposition de l'appareil est la même que précédemment.

647. — Ces tubes-cornues affectent un quantité de formes particulières dictées par la nature du corps à distiller, la quantité de celui-ci, et enfin le mode de condensation à adopter.

Ce n'est guère que par cette dernière opération que ces distillations présentent quelqu'intérêt à être relatées

648. — Ainsi, il peut arriver que l'opérateur tienne essentiellement à juger du degré de condensation des vapeurs qui distillent.

Dans ce cas, le tube réfrigérant est fait en zig-zag (fig. 207). Les vapeurs qui se condensent, se fractionnant dans chaque *coude* de l'appareil, on obtient des liquides condensés qui occupent, d'eux mêmes, la place que leur assigne leur volatilité respective.

649. — Il est aussi quelquefois important d'effiler le bout des tubes réfrigérants pour provoquer, pendant la condensation de certaines vapeurs très volatiles, une pression assez énergique qui favorise l'opération.

650. — Nous avons vu au n° 606 que les liquides soumis à la distillation ne se volatilisent pas tous à la même température. Cette propriété a permis de séparer certains liquides mélangés, par une distillation qu'on dit alors *fractionnée*.

Cette distillation s'effectue en séparant d'abord les vapeurs qui passent à des températures différentes; redistillant chaque portion obtenue de la même manière que la première fois, et réunissant entre elles les liqueurs qui se sont séparées à la même température pour les redistiller encore de la même manière.

On opère cette distillation avec quelques appareils spéciaux qui rentrent dans la catégorie des précédents en ce sens que leur mode de condensation en fait le principal caractère.

L'appareil se compose d'un ballon ou d'un tube cornue, sur lequel on fixe le récipient (fig. 208), véritable *déphlegmateur*, dont la construction est basée sur ce principe que les vapeurs qui s'élèvent d'une liqueur alcoolique bouillante, sont toujours plus riches en alcool que le liquide en ébullition. On ne recueille donc pas la vapeur qui s'élève du mélange, mais on force par le refroidissement, la portion la moins volatile à retomber dans le ballon et à ne laisser arriver dans le réfrigérant que la vapeur qui aura pu résister à la condensation. C'est un tube assez fort sur lequel on a disposé deux boules l'une au-dessus de l'autre, que l'on adapte au goulot du ballon. Dans le tube supérieur on introduit un thermomètre pour fixer exactement la température à laquelle les vapeurs passent dans le réfrigérant par le tube latéral.

651. — Certains produits distillés sont, à cause de leur ex-

trême volatilité, d'une conservation très-difficile. On parvient cependant à les conserver en les emmagasinant dans des tubes refrigérants légèrement étranglés (fig. 209), que l'on ramollit à la lampe à alcool et dont on ferme hermétiquement l'orifice effilé. — Quand, pour l'usage, on veut faire sortir tout ou partie du liquide renfermé dans ce tube, on brise la pointe effilée et, renversant l'appareil de façon à ce que la liqueur en obstrue entièrement l'orifice, on applique la main sur le fond resté vide. L'air se dilate et force le liquide à sortir.

651. — Il est superflu de prévenir que, pour toutes ces distillations, l'opérateur doit veiller à bien s'enquérir de la température à obtenir et à faire usage des bains-marie, bains d'air ou bains de sable, dans les conditions que nous avons indiquées en traitant de ces appareils.

Luts.

652. — On appelle ainsi des mélanges de substances solides et liquides, formant une pâte onctueuse, qu'on applique sur les bouchons d'un appareil, pour empêcher les fuites.

Nous commençons par déclarer qu'en principe nous rejetons l'emploi des luts parce qu'un bouchon bien choisi et bien préparé ferme convenablement et n'a pas besoin d'être luté. Or, il est du devoir du manipulateur de mettre toute sa conscience à organiser son appareil sans le secours d'auxiliaires qui trahissent toujours ou une maladresse ou une indifférence coupable. Mais après ces déclarations, nous voulons cependant, renseigner le commençant sur les luts qu'il peut employer, dans les cas où son attention et sa bonne volonté n'auraient pu avoir raison d'accidents imprévus.

653. — Nous avons parlé déjà précédemment, d'un lut d'argile dont on enduit les cornues ou les ballons de verre qu'il s'agit de soumettre à de fortes chaleurs. Mais ce lut ne s'emploie pas pour les bouchons.

654. — On a recours pour ces derniers au lut de farine de graine de lin. On obtient ce dernier en malaxant dans un mortier la farine de graine de lin avec de l'eau, jusqu'à ce qu'on obtienne une pâte ferme qui ne s'attache plus aux doigts.

En substituant à l'eau pure, une faible dissolution de colle ou un peu d'eau de chaux on obtient un lut beaucoup plus cohérent. On l'applique en le malaxant entre les doigts sous forme de boudins allongés, et comprimant ce boudin enroulé entre la tubulure de verre et le bouchon, en s'aidant d'un peu d'eau dont on se mouille les doigts.

655. — Quand il s'agit de luter des cornues de plomb, de fonte ou de métal quelconque, on peut faire usage de plâtre gâché avec de l'eau, des blancs d'œuf ou une dissolution saturée d'alun.

Nous donnons, d'après A. Violette, quelques luts ou plutôt quelques mastics d'un usage particulier.

Mastic dur pour fixer les garnitures de laiton sur des vases en verre.

656. — Ce mastic, qui ne doit être exposé qu'à la température ordinaire s'obtient en mélangeant cinq parties de résine, une partie de cire jaune, et une partie d'ocre rouge réduit en poudre fine. On pulvérise l'ocre et on l'introduit dans une capsule de porcelaine qu'on place sur un bain de sable et qu'on chauffe à une température supérieure à 100 °. On fait fondre ensemble la cire et la résine on y introduit l'ocre par petites portions et on laisse la température s'élever pendant quelques instants jusqu'à ce que le mélange ne donne plus d'écume et ne donne plus d'agitation. On laisse refroidir en continuant à remuer jusqu'à ce qu'il soit devenu assez épais pour que l'ocre ne se sépare pas par le repos. Pour l'appliquer on chauffe la pièce de cuivre et le vase de verre, on les enduit au pinceau de ce mastic, puis on les rapproche et les abandonne au refroidissement.

Mastic pour fixer du verre sur le verre, ou de l'acier sur du verre.

657. — Cinq ou six morceaux de résine, gros comme des pois sont dissous dans la plus petite quantité possible d'alcool, et l'on mêle cette dissolution avec 60 grammes d'une forte solution de colle de poisson, (cette colle ramollie est dissoute jusqu'à saturation dans de l'alcool à 96 °), solution dans laquelle on a préala

blement incorporé par le broyage deux ou trois petits morceaux de gomme ammoniaque ou Galbanum. On conserve le mélange dans un flacon bien bouché, et au moment de s'en servir, on le fait chauffer légèrement.

Mastic mou.

658. — On fond dans une capsule en métal 10 grammes de cire jaune et on leur ajoute goutte à goutte, en remuant sans cesse, cinq grammes d'essence de térébenthine, puis on laisse refroidir.

Ce mastic sera d'autant plus mou qu'on ajoutera plus d'essence.

Mastic dur.

659. — On fond dans une capsule de métal, de la poix noire et on y incorpore de la cendre de bois passée au tamis de soie, de manière à avoir un mélange un peu épais. On applique ce mastic bien chaud qui devient très compact et très dur en refroidissant.

Distillation dans le vide.

660. — La distillation dans le vide est quelquefois nécessaire, et entr'autres lorsque certaines substances ne peuvent être distillées à la pression ordinaire, sans se décomposer partiellement, à cause de la haute température à laquelle il faut les soumettre. Or, en diminuant la pression, on abaisse le point d'ébullition et cet abaissement peut atteindre même 100 degrés si le vide est bien fait dans l'appareil.

Pour arriver à obtenir le vide on installe l'appareil comme suit: Un ballon *A* chauffé au bain de sable ou au bain d'huile porte un bouchon auquel sont adaptés (fig. 210) un tube *B* communiquant à un récipient tube *G*, et un thermomètre.

Le récipient porte à son tour un bouchon analogue, qui le met en communication, au moyen d'un tube *D E F* porteur du robinet *E*, avec un grand ballon dont la mission est de régulariser la pression.

Ce dernier enfin communique par un ajutage de caoutchouc avec une pompe à air qui fait le vide. On peut alors distiller.

Il importe cependant que la pression soit bien constante pen-

dant la distillation et que l'on tienne parfaitement note de son niveau, car la fixité et l'élévation du point d'ébullition ne donneraient sans cela, aucune indication.

DISTILLATION SOLIDE OU SUBLIMATION.

661.—Nous avons dit, n° 598, que la cause de cette appellation tenait à ce que, dans cette distillation, les vapeurs refroidies se condensent à l'état solide, sans passer à l'état liquide.

Le produit condensé se nomme *sublimé*, et l'opération se nomme *sublimation*.

La sublimation s'exécute dans des cornues, des matras, des tubes, des capsules et des creusets.

Lorsque la température ne doit pas dépasser le *rouge sombre*, on fait usage des matras, des cornues et des tubes. Si au contraire elle demande une grande élévation, il faut alors recourir aux creusets ou aux cornues de grès.

662. — La sublimation au moyen du tube, s'exécute pour de petites portions de matière, et lorsque la température ne doit être que peu élevée. On introduit la substance pulvérisée et desséchée dans l'intérieur d'un tube fermé à un bout et ayant environ un centimètre de diamètre (fig. 211). On chauffe ensuite l'autre extrémité du tube pour l'étirer afin de rendre l'orifice aussi étroit que possible. Après refroidissement, on chauffe la matière à sublimer dans la flamme d'une lampe à alcool et bientôt la substance volatile vient se rassembler contre les parois du tube en dessous de l'étranglement. En chauffant le sublimé, on peut le faire changer de place dans le tube et l'amener tout contre la partie effilée.

D'autres fois on emploie aussi les tubes d'essai sans les étrangler à la lampe (n° 389).

663. — Les matras sont employés lorsque les quantités de matières à sublimer sont plus considérables. Dans ce cas, on garnit d'ordinaire la tubulure du matras, après l'introduction de la matière, d'un bouchon porteur d'un long tube droit (fig. 212).

C'est dans le col, et à la naissance de celui-ci, que se rassemble le sublimé formé. Force est à l'opérateur de briser l'appareil

pour le recueillir et l'examiner. Un inconvénient signale aussi l'emploi des matras à son attention ; c'est l'extrême facilité avec laquelle l'orifice de l'appareil s'obstrue lorsque la sublimation produit une grande quantité de vapeurs condensables. Souvent, l'obstruction produit l'explosion du vase employé ; c'est un grave inconvénient qu'on évite par l'emploi des cornues. Le fait existant, il faut chercher à percer cette obstruction avec un tube de verre ou un morceau de fil de fer.

664. — La cornue s'adapte, pour la sublimation comme pour la distillation liquide, soit à un récipient à col long, soit à une allonge droite fixée sur un récipient à col court.

Toutes les recommandations que nous avons signalées aux nos 636 et 637 sont à refaire ici, et particulièrement en ce qui concerne la propreté absolue que doit avoir le col de la cornue, puisque c'est dans cette partie de l'appareil que le sublimé se dépose d'ordinaire. Comme précédemment, il faut briser la cornue pour retirer le produit.

665. — Les capsules permettent d'obtenir, pour une température relativement peu élevée, un excellent procédé de sublimation.

On choisit deux capsules, l'une profonde et l'autre assez plate (fig. 213).

Dans la première, on introduit la matière A à sublimer, puis on la recouvre de la capsule plate B, comme si l'on tentait de les emboîter l'une dans l'autre. La capsule supérieure peut recevoir de la neige ou un mélange frigorifique quelconqne qui favorise la sublimation. Le sublimé tapisse entièrement le fond de la capsule plate et se recueille aisément sans bris d'appareil. Il faut veiller seulement à ce que les capsules employées n'aient pas de becs, ou le bec le moins prononcé possible, pour éviter les fuites.

666. — Si la sublimation exige que le condenseur ou récipient ait un volume plus considérable, on peut y arriver en faisant usage d'un vaste cornet de papier qu'on colle au bord de la capsule inférieure (voir fig. 214). On distille dans un appareil de ce genre la gomme résine de Benjoin pour en obtenir l'acide Benzoïque. — Le cornet de papier porte à son bout une petite ouverture qui permet de juger de la marche de l'opération, par le

dégagement de vapeurs blanches qu'on y observe si la température est trop élevée. On ralentit alors l'action de la chaleur, et on emboîte un petit cornet, sur l'extrémité du grand, afin de condenser le mieux possible tout le sublimé. On remplace quelquefois la capsule par un *camion* de terre analogue à ceux dont se servent les peintres en bâtiment.

Il arrive parfois que, la température trop élevée à laquelle on a opéré, produit de l'acide benzoïque coloré par une certaine quantité de matières résineuses provenant de la calcination du benjoin. On peut éviter cet inconvénient qui est d'ailleurs à redouter presque toujours, en couvrant la capsule ou le camion d'un papier de soie que l'on colle comme le cornet, au travers duquel le produit est obligé de passer en se tamisant, avant de se fixer dans le cornet.

L'huile colorée est absorbée par le papier, et l'acide benzoïque se sublime beaucoup plus blanc.

667. — Les creusets peuvent servir à exécuter les sublimations qui demandent de hautes températures. Ils sont choisis généralement en terre réfractaire ayant absolument les mêmes diamètres aux orifices. Le premier A (fig. 215) reçoit la matière à sublimer, le second B posé bord sur bord sur le premier, y est fixé au moyen d'un lut d'argile réfractaire et de sable, et porte une petite ouverture au fond pour laisser passage aux vapeurs ou aux gaz. L'appareil est porté sur un fromage C, placé dans un fourneau d'évaporation ou de calcination, dans lequel il faut disposer le feu de façon à ne pas dépasser le niveau de la matière qui se trouve dans le creuset A. Après refroidissement, on détache avec précautions les deux creusets, et on recueille le sublimé produit.

DISTILLATION GAZEUSE.

668. — La distillation gazeuse, ainsi nommée de l'état gazeux que présente le produit distillé, est toujours le résultat d'une réaction chimique.

Cette réaction peut se produire à froid, c'est-à-dire par la seule présence des éléments réactifs sans recourir à l'action de la chaleur, ou bien elle réclame pour se développer l'action d'une température plus ou moins élevée.

En outre, l'appareil qui sert à produire la distillation gazeuse

doit renfermer deux parties essentiellement distinctes par leur destination : l'une est l'appareil distillatoire proprement dit où s'exécute la réaction chimique l'autre est le réservoir à gaz, où s'emmagasinent le produit ou les produits de cette réaction. Ces deux parties sont reliées entre elles par des conduits de verre nommés *tubes*.

Nous nous occuperons d'abord des appareils distillatoires, — puis des tubes et enfin des réservoirs à gaz.

Appareils distillatoires.

669.— Les appareils distillatoires sont de deux catégories suivant 1° que la distillation gazeuse se produira à froid et que par conséquent l'appareil n'aura pas besoin d'être chauffé, et suivant 2° qu'elle se produira sous l'influence d'une chaleur plus ou moins énergique, et que par conséquent l'appareil devra supporter une température plus ou moins élevée.

Les premiers sont généralement des flacons à une ou plusieurs tubulures, dits *flacons de Woolf*.

Les seconds sont les cornues simples, ou tubulées, les ballons, les matras, et les tubes-cornue.

670. — Les appareils de la première catégorie, c'est-à-dire les flacons de Woolf, sont des vases de verre cylindriques, fermés de toute part, mais portant une, deux ou trois tubulures, ou goulots, susceptibles de recevoir des bouchons de liége ou de caoutchouc.

Le commerce fournit ces flacons fabriqués à dimensions calculées pour contenir 250 grammes 500 grammes et mille grammes d'eau, c'est-à-dire d'$\frac{1}{4}$, d'$\frac{1}{2}$ ou d'un litre de capacité. Il en existe même qui contiennent 2 et 3 litres, mais leur usage est beaucoup moins fréquent dans les laboratoires.

Il faut toujours que l'opérateur apporte les plus grandes précautions dans le choix du flacon qui doit servir à l'expérience.

Il doit d'abord prendre garde à ce que le *Laboratoire* de l'appareil, c'est-à-dire l'espace dans lequel s'exécute la réaction chimique, soit assez développé pour ne point craindre que, par suite des pressions intérieures, les liquides envahissent l'intérieur des tubulures et soient projetés dans les tubes dont elles sont armées.

Il doit ensuite examiner si les tubulures ont été convenablement fabriquées, si elles sont bien cylindriques, si elles n'ont pas de nœuds, ni de bavures de verre qui gênent l'introduction des bouchons, si enfin le vaisseau principal du flacon ne porte aucune trace de fente, de soufflure ou de grain qui compromettrait la solidité de l'appareil et sa résistance à la pression des gaz.

Nous rappellerons ensuite les recommandations que nous avons relatées aux nos 636 et 638, concernant la qualité du verre et la propreté indispensable à tous ces appareils, et particulièrement aux parois intérieures des tubulures qui doivent recevoir les bouchons porteurs des tubes.

Nous expliquerons au paragraphe traitant *de la distillation proprement dite*, dans quel cas il faut recourir au flacon à une, deux ou trois tubulures.

671. — Les appareils de la seconde catégorie, c'est-à-dire ceux qui doivent être chauffés, soit au bain de sable, soit à feu nu, soit même aux bains-marie, etc... et qui se composent des cornues simples ou tubulées, des ballons, des matras et des tubes-cornues, sont aussi mis en communication avec les réservoirs à gaz au moyen de tubes de verre disposés par l'opérateur, dans les formes et les dimensions voulues, pour donner à l'expérience toute la portée scientifique qu'elle doit avoir.

Nous avons dit au n° 622 comment il fallait choisir les cornues et les ballons, et à quelles conditions ils devaient satisfaire pour accepter leur emploi.

Nous devons maintenant nous occuper de la manière de garnir ces appareils, des tubes et bouchons indispensables pour la bonne marche de l'opération.

Tubes. — Leur appropriation.

672.—Les tubes doivent avoir des dimensions en longueur et en diamètre qui soient bien coordonnées à celles des appareils qu'ils doivent desservir. Or, le commerce ne peut fournir, appropriés ainsi, que certains tubes spéciaux, exigeant pour leur confection difficile, une habileté que possède souvent seul le souffleur verrier de profession.

Il faut donc que le manipulateur ou le commençant prépare

lui-même tout ce qui dépend du travail ordinaire des tubes. Il faut qu'il sache les couper, les courber, les étrangler, les effiler, les souffler en boule, etc., qu'il sache les faire passer au travers des bouchons, et les y maintenir, enfin qu'il arrive à construire *seul* l'appareil complet dont il a besoin et ne recourir au commerce que pour les tubes d'une construction trop difficile. Nous allons passer en revue ces diverses manipulations.

Choix des tubes et manière de les chauffer.

673. — Il faut que l'opérateur ait à sa disposition une certaine quantité de tubes de différents diamètres pour pouvoir répondre à tous les usages que nous détaillerons plus tard. Ainsi il faut des tubes ayant deux, un et demi et un centimètre de diamètre pour construire certains tubes accessoires nécessaires au montage des appareils distillatoires, et d'autres tubes d'environ 2 à 3 millimètres de diamètre pour faire les conduits de gaz, les syphons, etc., dont l'usage est continuel.

Le verre de ces tubes doit être exempt d'oxyde de plomb et de manganèse, ne porter ni bulles, ni nœuds, ni stries. Il faut aussi que les tubes soient bien exempts d'humidité, car à la première impression de la chaleur cette dernière les ferait casser.

Les gros tubes trop brusquement chauffés se fendillent et se brisent, surtout s'ils sont assez épais. Il importe donc de les échauffer graduellement, en les maintenant d'abord dans la partie supérieure de la flamme, et les amenant peu à peu dans la région la plus chaude, jusqu'à ce qu'ils soient suffisamment ramollis.

De même, quand on voudra les laisser refroidir, il faudra les retirer graduellement pour éviter le froid subit.

L'important est surtout d'échauffer également le tube sur une certaine longueur. On peut se servir pour cela de lampes à gaz spéciales (fig. 216) qui, par l'aplatissement de leur bec, fournissent une nappe calorifique considérable et remplissent parfaitement le but désiré. Nous n'insisterons pas sur la construction de cette lampe qui est basée sur le même principe que celui que nous avons développé au n° 306.

Si l'opérateur n'a à sa disposition que le fourneau représenté dans la fig. 94, il arrive à chauffer une assez grande portion du

tube, en inclinant ce dernier dans la flamme au lieu de l'y maintenir horizontalement.

Pendant l'exposition du tube dans la flamme, il faut que l'opérateur le fasse tourner constamment dans les doigts pour que tous ses points soient également échauffés et qu'il ne se produise pas de déformation.

Cette condition est surtout indispensable quand il s'agit de souffler un renflement quelconque à un point déterminé du tube, et de conserver parfaitement les axes de ces deux parties, dans le même plan de direction.

En effet, sans l'action rotative, un point quelconque protégé par les courants d'air chaud se refroidirait moins vite qu'un autre, et céderait plus facilement à l'air qu'on insufle.

Il faut prendre garde aussi, de ne pas attendre que le tube soit trop ramolli; s'il agit d'une courbure, celle-ci ne se produit dans ce cas, qu'avec étranglement; s'il s'agit d'un renflement, le verre cède en produisant une souflure irrégulière qui éclate.

Manière de couper les tubes.

674. — Les tubes à petits diamètres sont aisés à couper. Avec une lime triangulaire, comme celle dont nous avons parlé au n° 21 (fig. 9), dont on humecte, avec un peu de salive, l'un des angles, on fait un trait bien perpendiculaire à l'axe, juste à l'endroit où on veut le couper. On prend ensuite le tube dans les deux mains, et, tournant vers le haut le trait marqué par la lime, on place au-dessous les deux pouces tendus comme l'indique la figure (fig. 217), puis on fait un léger effort de brisement qui fait céder le tube.

Les tubes à grand diamètre demandent à ce que le trait fait avec la lime soit plus profond et fasse tout le tour du tube, pour produire une brisure nette. On peut aussi, sur le trait fait avec la lime, promener la pointe rougie au feu d'un fil de fer ou d'un tube effilé, puis plonger le tube dans l'eau froide, la section se produit instantanément.

On remplace quelquefois le fil de fer par le charbon Berzelius rougi.

Manière de courber les tubes.

675. — Pour bien courber un tube, il faut chauffer non seulement l'endroit où doit se trouver la courbure, mais encore les portions qui avoisinent cette partie. La lampe à gaz spéciale dont nous venons de parler convient très bien pour cela. Il ne faut pas attendre que le verre soit par trop ramolli. On promène le tube dans la flamme, en le tournant entre les doigts, jusqu'à ce qu'on aperçoive qu'il cède de lui même.

Il faut bien se garder alors, de le courber brusquement. On l'élève au contraire vers le haut de la flamme, pour diminuer la température, et on lui imprime une légère flexion, puis on reporte l'action de la chaleur sur la partie voisine de la courbure déjà faite, laquelle cède bientôt par suite de la chaleur enmagasinée par le verre. On continue ainsi jusqu'à ce que les deux branches fassent bien un angle droit (ce qui est la plus forte courbure admise) et qu'elles soient bien dans un même plan.

La courbure faite en une fois au premier ramollissement du verre, produit presque toujours un étranglement, c'est-à-dire que le tube coudé n'est plus rond et n'a plus le diamètre du tube droit. Or le moindre effort casse toujours un tube à l'étranglement quand il existe. En outre, le passage des gaz ne se fait pas régulièrement puisque à cet endroit le tube est aplati et déformé.

L'habitude et la pratique des indications que nous venons de donner permet d'acquérir assez rapidement le tour de main nécessaire.

— Quand il faut courber un tube d'un diamètre d'un centimètre et au-delà, on peut le remplir de grès pulvérisé, fermer ses deux extrémités et le courber comme nous venons de le dire plus haut. Cette addition le maintient généralement bien rond. On retire le sable lorsque le tube est refroidi.

Manière d'étirer les tubes.

676. — On chauffe la partie du tube où on veut l'étirer, en lui imprimant entre les doigts un mouvement de rotation.

Lorsque le verre est bien ramolli, on sort le tube de la flamme et sans cesser de le tourner entre les doigts, on éloigne les deux mains avec certain effort de traction.

Le tube prend alors la forme de la figure 218. Si on continue l'action d'étirement, la partie rétrécie devient capillaire et tellement mince qu'elle fond aisément à la lampe.

Manière de fermer les tubes.

677. — On commence par les étirer comme nous venons de l'indiquer, puis on sépare les deux segments du tube et on fait fondre la portion capillaire qui forme gouttelette au bout de la partie fermée du tube (fig. 219). On échauffe alors parfaitement ce verre accumulé en ayant soin de faire tourner sur lui-même le tube que l'on chauffe ainsi. Quand le verre semble bien réparti, on souffle avec précaution et le verre s'étend uniformément en prenant l'aspect de la (fig. 220), qui indique les différents passages de la forme primitive à la forme type. Si la gouttelette de verre fondu était par trop forte on pourrait la couper avec des ciseaux bien secs ou l'enlever avec un autre tube chauffé.

Manière d'évaser les bords d'un tube.

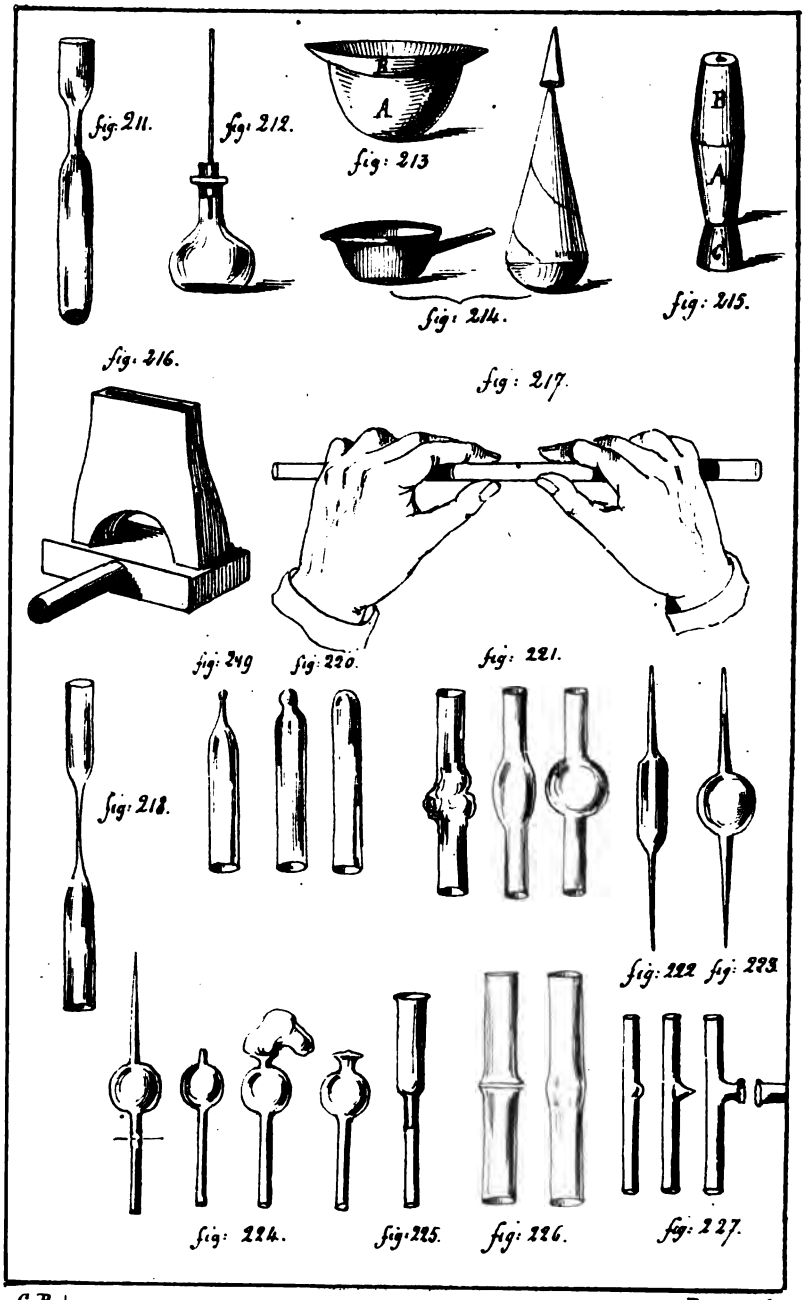
678. —L'extrémité du tube étant chauffée jusqu'à ramollissement, on l'applique, en le fesant tourner entre les doigts, sur un cône taillé soit dans un morceau de charbon de bois, soit sur une tige de fer, que l'on a soin dans ce cas, d'échauffer un peu. On refait cette opération plusieurs fois jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'évasement nécessaire.

On peut, avec quelqu'habitude, faire tourner rapidement le tube dont les bords rougis sont frottés contre une tige de fer posée obliquement. Lorsque le tube doit porter un bec sur son bord, il suffit, celui-ci étant rouge de feu, d'opérer une pression au moyen d'une tige de fer arrondie, qui renverse au dehors le verre ramolli.

Manière de souffler une boule.

679. — Cette opération, s'il faut la faire au milieu d'un tube, est très difficile à réussir et demande une habileté peu commune chez les commençants. On ferme d'abord à la lampe l'extrémité du tube et l'on échauffe ensuite la partie du tube où doit être façonnée la boule demandée. Lorsque le verre est ramolli, on rapproche un peu les mains, pour ramasser le verre en fusion

Planche. 25.



C.R.

et faire l'inverse de ce que nous avons conseillé pour étirer un tube. Tournant toujours celui-ci dans les mains, on échauffe tout le verre enmagasiné, puis on souffle avec précaution jusqu'à ce qu'on ait atteint le diamètre voulu. (fig. 221.)

Un meilleur moyen consiste à étirer des deux côtés un tube d'un grand diamètre de façon à obtenir la boule oblongue de la fig. 222. On l'échauffe ensuite, après fermeture d'un des bouts étirés, et on souffle par l'autre bout jusqu'à gonflement au diamètre voulu (fig. 223). La boule ainsi préparée, on coupe les deux attaches au diamètre nécessaire et on les soude au tube qui doit les relier.

On peut ainsi souder une boule à l'extrémité d'un tube, et fondre l'attache inutile puis la répartir par les procédés déjà indiqués.

Manière de souffler un entonnoir.

680. — On peut opérer de deux manières différentes :

1° On souffle ou on soude une boule à l'extrémité d'un tube (fig. 224), d'après les procédés que nous venons d'indiquer et on coupe la partie *ab* du tube étiré, qui est devenue inutile. On chauffe alors la boule et on souffle légèrement pour étaler un peu le verre, puis ramollissant l'extrémité de la boule sur laquelle on vient d'opérer on ouvre avec un fil de fer la petite portion *cd* qui fait l'entrée du pavillon d'entonnoir. Quelquefois sur cette extrémité *cd* qu'on laisse fermée et qu'on chauffe très fortement, on souffle une boule très mince irrégulière qui éclate et qu'on brise à la main en conservant un léger rebord que l'on fond à la lampe pour le solidifier.

2° On peut aussi prendre un manchon fait d'un tube plus large, étiré à une extrémité (fig. 225). On coupe cette dernière puis on la soude à un tube droit.

Manière de souder les tubes.

681. — Quand il s'agit de souder deux tubes l'un à l'autre, il faut pouvoir avoir à sa disposition une flamme étroite et longue.

On commence par évaser légèrement au moyen d'une tige de fer, les deux extrémités des tubes à rejoindre. Quand ils n'ont pas le même diamètre, il faut étirer le plus gros, et l'amener à

la grosseur du second. Les extrémités à souder étant préparées on les échauffe en même temps et l'on a soin de boucher avec un peu de cire un des orifices (le plus petit) du tube final.

Quand elles sont bien ramollies en tous leurs points, ce qui s'obtiendra en conservant toujours dans la flamme le mouvement circulaire imprimé aux deux parties à réunir, on les rapproche, et quand elles sont soudées, on chauffe, de façon à étaler convenablement le bourrelet de verre qui s'est formé. Si ce dernier résiste, on l'étire quand il est ramolli à nouveau, en soufflant légèrement pour lui rendre son diamètre primitif. (fig. 226.)

682. — Si les tubes doivent être soudés latéralement l'un à l'autre (fig. 227), voici comment on procède :

On dirige le dard effilé de la flamme au point de jonction des tubes, tracé sur l'un d'eux, en ayant soin de n'échauffer que ce seul point. Une extrémité étant bouchée, on souffle fortement par l'autre; et l'on voit se former une légère excroissance latérale qui, échauffée à nouveau et soufflée fortement, forme un bout de tube ou manchon sur lequel on soudera comme plus haut le tube latéral après avoir ouvert légèrement leurs extrémités au moyen d'une tige de fer.

Il est essentiel pour bien souder deux tubes, qu'ils soient de même verre, ou tout au moins qu'il y ait peu de différence dans leur composition.

683. — Pour toutes les opérations qui concernent le travail du verre, que nous venons d'indiquer, on peut se servir des lampes à alcool ou des lampes à gaz quand on opère avec des tubes de petits diamètres. Mais quand il faut employer des tubes de forts diamètres, force est souvent de recourir à la lampe dite *d'émailleur*.

Celle-ci (fig. 228) consiste en une boîte plate A qui fait réservoir dans laquelle on introduit l'huile nécessaire, et une forte mèche.

Cette boîte est posée sur une table spéciale T couverte en zinc, à laquelle est adapté un soufflet S que l'on fait marcher au moyen d'une pédale P.

Le vent est amené par un tuyau T à un chalumeau mobile dont on fixe à volonté la direction.

L'essentiel est avant tout d'obtenir avec cette lampe, une

flamme aussi chaude que possible, et bien appropriée au genre de travail qu'on se propose.

La lampe étant bien remplie d'huile de colza aussi pure que possible, et la mèche ayant été coupée nettement, puis bien étalée sur la partie antérieure ou bec de la lampe, qu'elle dépasse d'environ 2 centimètres, on imprime au soufflet un mouvement lent et uniforme. La flamme s'allonge aussitôt en un dard lumineux pour la nature duquel on règle le rapprochement ou l'éloignement de la lampe. Pour bien opérer, la mèche doit être divisée en deux parties afin de livrer passage au courant d'air. Si le dard est fuligineux et s'élance sans bruit, il ne donnera pas beaucoup de chaleur ; si au contraire il est bleu, et s'il dégage un bruissement assez intense il faut alors diminuer le courant d'air. Il faut que la flamme ne donne pas de fumée et qu'elle produise un léger bruissement bien continu.

Quelque précaution que l'on prenne, la mèche se carbonise vite et lance toujours de la fumée qu'il est facile d'enlever par une cheminée d'appel placée au-dessus de la table.

Il faut d'ailleurs avoir la précaution de couper souvent la mèche et de veiller à ce que l'extrémité du chalumeau ne s'obstrue pas, celui-ci porte d'ailleurs un robinet qui permet de régler l'arrivée du vent.

684. — La lampe que nous venons de décrire exige de grands soins pour être maintenue propre, à cause de son alimentation par l'huile. On la remplace souvent par une lampe à alcool à double courant, ou mieux par une forte lampe à gaz posée elle même sur le chalumeau (fig. 229). Nous n'avons pas besoin de revenir sur ce qui a été dit de ces appareils et de la théorie de leur construction aux n°s 303 et suivants.

685. — Nous ajouterons seulement qu'aujourd'hui la table d'émailleur est souvent remplacée avantageusement, par un soufflet posé dans une caisse portative et manœuvré par une pédale; on adapte à ce soufflet, une vessie en caoutchouc portant une soupape et servant de réservoir à air, à laquelle communique directement par un autre ajutage de caoutchouc, le chalumeau alimenté par le gaz dont nous avons parlé.

Par ces modifications l'appareil devient tout à fait portatif et n'exige plus d'emplacement exclusivement affecté à son service.

La caisse et la vessie sont posées sur le plancher à portée du pied de l'opérateur qui manœuvre le soufflet, pendant que de ses mains il conduit l'opération de fusion par le chalumeau.

Tubes de caoutchouc.

686. — Le caoutchouc possédant le pouvoir de se souder très facilement sur lui-même, de résister à l'action corrosive de la plupart des gaz, à l'exeption du chlore, et des vapeurs d'acide sulfurique et d'acide azotique, a été utilisé pour la confection de tubes souples très répandus dans le commerce et fréquemment employés dans les laboratoires.

Ces tubes en effet, conviennent parfaitement pour réunir bout à bout deux tubes de verre de diamètres sensiblement égaux, pour opérer la jonction du col d'une cornue avec un tube de dégagement, en somme, pour faire communiquer la plupart des appareils les uns avec les autres. Il faut seulement veiller à ce que les tubes de caoutchouc recouvrent toujours à frottement les tubes de verre. Si cette condition n'est pas parfaitement remplie, il faut les assujettir fortement à ces derniers, au moyen de morceaux de fine ficelle, ou de fil de cuivre.

687. — *Bouchons.* Nous avons insisté en parlant des tubes, sur le choix qu'il faut en faire eu égard à la qualité du verre dont ils sont fabriqués. C'est surtout dans le choix des bouchons que nous pourrons solliciter des recommandations analogues, et insister sur la nécessité qu'il y a pour l'opérateur de ne se servir que de bons bouchons, bien sains, bien préparés, surtout quand il s'agira de monter un appareil distillatoire.

En effet, la pratique nous a démontré d'une façon péremptoire, que la cause des insuccès, tient presque toujours au défaut d'attention que l'opérateur apporte dans cette première condition de son travail. Nous insistons donc, au risque de paraître plaider en faveur d'une superfluité, sur l'importance qu'il y a d'observer les prescriptions qui vont suivre, convaincu que plus d'une fois, malgré notre avis le commençant aura lieu de regretter son incurie à cet égard.

688. — *Bouchons de liége.* — Ceux que l'on emploie dans les laboratoires et que le commerce fournit sous des grosseurs variables, sont réputés sains, solides, et peu poreux. Il faut

vérifier d'abord, par une inspection soignée s'ils ont les qualités requises, et cette vérification faite une première fois, doit être renouvelée après le *mâchage* du bouchon.

On nomme ainsi la manipulation qu'on lui fait subir entre les mâchoires d'une pince de bois (fig. 230). Le mâchage rend au bouchon de liége l'élasticité et la mollesse qui lui sont nécessaires pour rendre son usage facile et convenable, en outre, il fait quelquefois découvrir des défauts, des fentes particulièrement, qui passeraient inaperçues et dont le pernicieux effet ne tarderait pas à se manifester.

Le bouchon mâché est essayé sur la tubulure qu'il doit garnir. Il doit être de trop gros diamètre plutôt que d'avoir le défaut contraire, qui rendrait son usage difficile, quelquefois même compromettant pour l'opération. En effet un bouchon qui s'enfonce facilement dans une tubulure peut devenir très-difficile à enlever, même avec le secours d'un instrument d'une tige de fer ou de cuivre (fig. 231) et par là provoquer quelqu'accident, surtout si le dégagement de gaz était trop rapide.

689. — Il est au contraire toujours facile d'amener un bouchon trop fort, à prendre le diamètre nécessaire pour fermer hermétiquement et convenablement la tubulure à laquelle on le destine. En effet on peut enlever ce qu'il a de trop soit au moyen d'un couteau, soit au moyen de rapes de grosseurs plus ou moins fortes. (Voir nos 12 et 13.) Si l'opération se fait avec la rape, on couche le bouchon sur une table, ou bien on le maintient à mi-corps dans la main, et on promène la rape dans le sens de la longueur du bouchon, en faisant tourner celui-ci sur lui-même de manière à lui donner une forme légèrement conique, qui l'amènera bientôt à sa grosseur voulue. Il importe de vérifier si les deux faces du bouchon sont bien rondes et de les rendre telles avant de considérer ce travail comme achevé.

S'il fallait enlever beaucoup de liége au bouchon à préparer, on pourrait commencer par ébaucher le travail avec une rape d'une grosseur assez forte, et le terminer en faisant usage d'une rape plus fine, qui rend la surface de liége très-unie en faisant disparaître les rugosités de la rape précédente.

690. — Une dernière recommandation que nous faisons pour vérifier si le bouchon ferme bien, est de l'introduire dans la tu-

bulure qu'on lui destine, et de souffler par une seconde ouverture quelconque que porte l'appareil ; on sent aisément par la répulsion du souffle que le bouchon ferme hermétiquement.

Manière de percer les bouchons.

691. — Cette opération exige au moins autant d'attention que la précédente. Elle s'exécute au moyen de petits appareils nommés perce-bouchons (fig. 232) qui sont de petits tubes de laiton, creux, de diamètre variable, aiguisés sur une des extrémités et portant sur l'autre une tige soudée qui sert de bras de levier pour la manœuvre. Ces tubes entrent les uns dans les autres et forment un ensemble de douze, qui ont depuis 3 millimètres jusqu'à 20 millimètres de diamètre. Il y a de plus une tige d'un fort fil de laiton qui s'emboîte dans le dernier tube central de la série et qui porte un anneau à son extrémité supérieure. Nous en verrons l'usage.

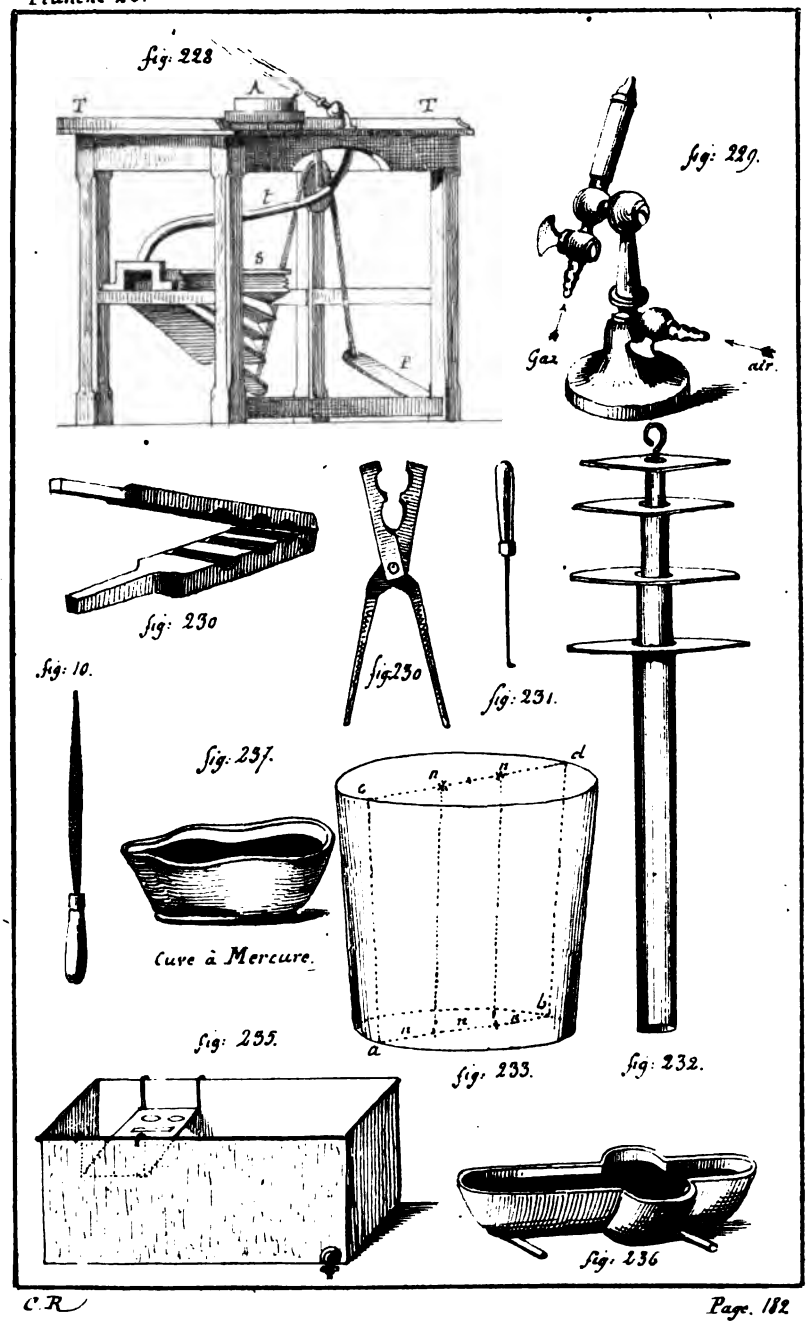
692. — Nous supposerons d'abord qu'il faut faire un bouchon percé d'un trou qui le traverse suivant son axe vertical. Il est inutile de constater qu'il importe beaucoup que ce trou soit percé le mieux possible dans l'axe en question et non dans un axe oblique, car cela donnerait alors au tube qu'il devra recevoir une position faussée qui n'est pas acceptable.

Voici comment la pratique conseille d'opérer :

Le bouchon étant bien amené à la grosseur voulue, l'opérateur le tient dans la main gauche de façon à présenter à l'œil sa face la plus grande. (Nous savons qu'il est un peu conique.)

Il approche du centre de cette face qu'il marque au crayon, ou qu'il vise à l'œil, l'extrémité tranchante du perce-bouchon qu'il a choisi d'un diamètre un peu inférieur au diamètre du tube qui doit servir. De la main droite il imprime un mouvement de rotation et de pression à la fois, qui permet au perce-bouchon de pénétrer très-aisément dans le liége. Il a soin d'imprimer ce mouvement le mieux possible dans l'axe du bouchon, et il ne le continue que jusqu'à moitié environ de la longueur de celui-ci. Il retire alors l'appareil, retourne le bouchon, et présente le milieu de la petite face à l'action du perce-bouchon qui s'exécute cette fois comme précédemment. Si l'opérateur est adroit, les deux sections se rencontreront assez bien pour que le retrait du perce-

Planche 26.



C.R.

bouchon entraîne le cylindre de liége qui s'est détaché, par la seconde section. Il doit d'ailleurs arriver à ce résultat, par des essais réitérés. La tige de laiton sert à repousser le cylindre de liége hors de l'appareil.

Le trou pratiqué de cette manière doit être parachevé, c'est à-dire amené à dimensions, nettoyé, soufflé et enfin presque poli, au moyen de petites rapes rondes nommées *queues de rats* (fig. 10). On essaye d'y introduire le tube, et on opère par des reprises avec l'instrument dont nous venons de parler, jusqu'à ce que le tube pénètre à frottement sans grandes difficultés et traverse aisément le bouchon préparé. On facilite d'ailleurs la pénétration du tube, en fondant à la lampe les rebords coupants de son extrémité, en l'enduisant d'un peu de suif et en ayant soin pendant l'opération, de le tenir de la main droite, tout contre le bouchon ; et de ne pas s'éloigner de celui-ci, ce qui rendrait l'effort de torsion trop grand et la manœuvre dangereuse.

693. — Supposons maintenant que le bouchon doive porter deux tubes. L'opérateur tracera avec un crayon les lignes figurées que produiraient une section faite dans le bouchon par un plan vertical passant le long de son axe (fig. 233). Il divisera le diamètre *ab* du petit côté en trois parties égales *n*, puis divisant le diamètre *cd* du grand côté en deux parties. il portera, de chaque côté du centre, la distance $\frac{n}{2}$ et trouvera ainsi les deux centres des trous.

Il percera ceux-ci avec toutes les précautions que nous avons renseignées plus haut, et vérifiera après achèvement si l'appareil est convenablement bouché, en soufflant par un des tubes et fermant l'autre. La répulsion du souffle indiquera la réussite de l'opération.

Bouchons de caoutchouc.

694. — Nous avons dit, en parlant des tubes, les qualités qui recommandent le caoutchouc dans les manipulations chimiques. Le commerce fabrique en même temps que les tubes, des bouchons de caoutchouc vulganisé ayant toutes les dimensions ordinaires et percés d'un ou de deux trous suivant les usages auxquels on les destine. Ces bouchons sont d'un excellent emploi ; mais nous devons faire observer que l'extrême élasticité du caoutchouc, tout en rendant plus facile l'obturation de la tubulure,

donne une grande mobilité aux tubes, qui tremblottent aisément et rendent par là même l'appareil délicat à manier.

En outre, le prix élevé de ces nouveaux bouchons en restreint considérablement l'usage, particulièrement dans un laboratoire fréquenté par de nombreux élèves. D'ailleurs, n'est-il pas convenable que ceux-ci, au début, renoncent à ces bouchons pour s'exercer à acquérir l'habileté nécessaire dans le travail des bouchons de liége.

Réservoirs à gaz.

695. — Les appareils employés pour récolter les gaz et les emmagasiner, sont les cuves pneumatiques et leurs accessoires, les cloches, éprouvettes, etc.

Cuves pneumatiques. — On appelle ainsi des appareils de vaste contenance renfermant un liquide déterminé, dans lequel le gaz qu'il s'agit de recueillir est insoluble. Le liquide de la cuve est celui que l'on introduit partiellement dans la cloche ou l'éprouvette, où le gaz sera emmagasiné et c'est pourquoi l'opérateur manœuvre ces accessoires sur la cuve elle-même.

Les liquides qui servent d'intermédiaires, et dont l'emploi n'est dicté que par la nécessité de purger complétement d'air atmosphérique, les cloches ou les éprouvettes qu'il faut remplir de gaz, sont ordinairement l'eau et le mercure, de là les noms de *cuves hydro-pneumatiques* et de cuves *hydrarygro-pneumatiques.*

Cuve à eau.

696. — La grandeur de la cuve règle, en général, sa construction. Il importe d'avoir, dans un laboratoire bien organisé, des cuves très-grandes non-seulement pour recevoir les gaz, mais aussi pour manœuvrer avec facilité les cloches et les éprouvettes.

Ces cuves sont faites en bois et ont leur intérieur doublé de plomb laminé. — Elles se composent (fig. 234), d'un réservoir A, d'une profondeur assez considérable, environ $0^{m}45$ à $0^{m}50$, qui fait corps avec un second réservoir B d'une très-petite profondeur, pour lui permettre de servir de table de dépôt pour les cloches remplies de gaz. — Le premier se nomme *fosse* de la cuve, le second *table de la cuve.* — Entre ces deux parties, à hauteur du fond de la table, se glisse, entre rainures, un treillis

C en bois, au travers duquel on fait passer les extrémités des tubes qui donnent au gaz accès dans les cloches.

La fosse de la cuve porte, à sa partie inférieure, un robinet R afin de pouvoir la vider entièrement pour la nettoyer. La table B est en outre munie d'une tablette *b* inférieure sur laquelle on dispose les cloches ou les éprouvettes vides. La cuve porte des roulettes aux pieds qui la supportent pour rendre plus facile sa manœuvre.

Le niveau de l'eau dépasse, bien entendu, le niveau de la table et du treillis, puisque les cloches doivent avoir leurs bords recouverts, pour qu'elles se maintiennent pleines d'eau par la pression atmosphérique, qui agit sur la nappe liquide.

Pour recevoir le gaz sous la cloche, l'opérateur saisit celle-ci par le corps, de façon à l'incliner un peu sur son axe, le fond tourné vers le bas. Il la plonge, dans cette position, dans la fosse de la cuve où elle se remplit complétement d'eau en chassant jusqu'aux moindres bulles d'air que l'appareil pourrait retenir. Il la relève ensuite verticalement en ayant soin de ne pas sortir son orifice de l'eau; puis il l'amène sur le treillis au-dessus de l'orifice du tube de dégagement, et cela avec beaucoup de précautions.

Les bulles de gaz qui passent au travers du tube de l'appareil viennent crever à la surface du liquide de la cuve pneumatique, s'élèvent dans la cloche et viennent en chasser l'eau jusqu'à complet remplissage. On la remplace alors par une seconde, puis par une troisième et ainsi de suite.

Nous disons qu'il faut faire ces opérations avec beaucoup de précautions; il est, en effet, urgent de ne pas agiter trop le liquide de la cuve, pour ne pas renverser l'une contre l'autre les cloches remplies de gaz et souvent allégées par la faible densité de ce dernier. On risquerait d'abord de briser ces appareils, et ensuite de répandre dans l'atmosphère, des gaz qui peuvent le vicier et en rendre l'absorption dangereuse.

Si la cloche qu'on emploie est tubulée, il suffit d'enlever le bouchon et de la descendre verticalement dans la fosse de la cuve, jusqu'à ce qu'elle soit submergée, puis on remet le bouchon et on relève la cloche pleine comme nous l'avons dit précédemment.

697. — On peut faire des cuves pneumatiques plus petites, plus faciles à manier et même portatives.

C'est ainsi qu'on les fait quelquefois en zinc. Ce sont alors de simples caisses de 0^m50 de longueur sur 0^m40 de profondeur et 0^m32 de largeur, aux bords desquelles se fixe au moyen de fils de fer (fig. 235) de petites plaques trouées qui servent de treillis. Elles portent parfois un robinet à la partie inférieure.

Quelquefois, enfin, on les fabrique en tablettes de glace réunies au moyen d'équerres en fer contre lesquels on les maintient au moyen de fort mastic.

Ces cuves en glace ont pour tout avantage de permettre à l'opérateur d'observer tous les détails du dégagement et du passage du gaz au travers la nappe liquide; mais elles sont d'un prix très-élevé.

Cuves à mercure.

698. — Eu égard au prix élevé du mercure, on cherche à diminuer la capacité des cuves qui doivent contenir ce métal.

D'ailleurs, quand on les emploie, on opère toujours avec des quantités de gaz qui sont relativement minimes.

On fait ces cuves à mercure en grès, en porcelaine, en fonte ou en pierre.

699. — En grès (fig. 236), elles ont l'apparence d'une large éprouvette renflée à son extrémité, qu'on aurait coupée par le milieu. On ne peut, avec ces cuves, se servir que d'éprouvettes d'une très-petite capacité.

700. — On les remplace généralement par des cuves en porcelaine (fig. 237). Celles-ci contiennent en moyenne 5 à 6 kilogrammes de mercure. A est la fosse de la cuve, D est la tablette, C une rainure pratiquée dans le massif de la tablette pour permettre l'introduction du tube en gaz en-dessous de l'éprouvette qu'elle supporte.

A l'extrémité antérieure, la cuve porte un bec pour verser le mercure sans perte, dans les flacons où on le conserve.

Les éprouvettes qui peuvent se remplir dans ces appareils ne doivent pas avoir une longueur plus grande que celle de la fosse de la cuve, où elles doivent pouvoir être entièrement submergées. Quand elles sont remplies de gaz, on les enlève en les faisant glisser sur de petites soucoupes qui renferment du mer-

cure en quantité suffisante pour recouvrir les bords de l'éprouvette.

701. — Les cuves à mercure en fonte (fig. 238) sont construites de manière à apporter la plus grande économie dans la valeur du bain métallique. Seulement la partie supérieure du réservoir *abcd* offre un développement plus considérable pour que le bain s'étale sur une plus grande superficie et qu'il permette la manœuvre des cloches ou des éprouvettes.

Ces cuves, de l'invention de M. Doyère, sont ordinairement établies sur quatre pieds portant une table sur laquelle la cuve vient s'asseoir.

702. — Les cuves en pierre sont d'un excellent usage. Elles sont souvent faites en marbre et présentent l'apparence d'une masse rectangulaire (fig. 239) dans laquelle on a pratiqué une excavation LK longitudinale pour la manœuvre des éprouvettes. En K l'excavation présente un développement assez considérable pour permettre l'usage des cloches à capacités assez fortes. En M, on a taillé un trou vertical OP (voir la coupe) destiné à maintenir, pendant l'observation, l'éprouvette graduée qui sert à le mesure des gaz (voir n° 210). Contre cet enfoncement, dans la paroi de la cuve, on taille un *regard*, c'est-à-dire une ouverture que l'on ferme au moyen d'une petite glace fixée avec un mastic résineux. C'est par ce regard que l'observateur arrive à lire les divisions du tube gradué. Enfin on taille une double rainure NN pour intercaler une planchette analogue à celle de la cuve à eau et ayant la même destination.

La cuve entière repose sur une table de chêne solidement assise et ménageant sur ses rebords, une entaille qui emprisonne complétement le bloc de pierre.

On la recouvre toujours lorsqu'on ne s'en sert pas, pour éviter l'altération du mercure par la poussière.

703. — On débarrasse le mercure des liquides qui peuvent quelquefois surnager en promenant à la surface des morceaux de papier à filtrer qu'on étend sans les chiffonner, car ils pourraient, dans leurs plis, entraîner des gouttelettes métalliques. C'est pour une raison analogue, que voulant éviter toute déperdition de mercure, l'opérateur fera bien, s'il se sert de petites cuves de porcelaine, de les placer d'abord dans un grand bassin

de fayence ou de bois, où l'on retrouvera le mercure répandu.

704. — Si le mercure a pu se mélanger à une certaine quantité de métaux étrangers, on s'en aperçoit facilement en ce qu'il devient plus compact et qu'il *fait la queue*, c'est-à-dire qu'il laisse une traînée métallique sur les surfaces de verre et de porcelaine où on le fait glisser. En ce cas, il faut le distiller à la cornue de fonte.

705. — Si au contraire le mercure n'est que sali par des matières qui surnagent et qui se sont interposées entre ses particules, on peut le filtrer au travers d'une peau de chamois, en s'aidant d'une torsion énergique, ou bien on promène à sa surface une feuille de papier pliée, on l'arrête d'une lame de verre ou de corne, et l'on rassemble à l'extrémité de la cuve les matières ainsi ratissées qu'on enlève et qu'on traite par distillation pour en extraire jusqu'aux dernières traces de mercure.

On peut encore opérer comme nous l'avons indiqué au n° 211.

Cloches. — Eprouvettes. — Obturateurs.

706. — On recueille les gaz dans des cloches ou dans des éprouvettes, qu'on ferme au moyen d'obturateurs.

On les emploie quand il s'agit d'obtenir des quantités de gaz un peu considérables.

707. — Elles sont dites *simples* (fig. 240) quand elles ne possèdent aucune ouverture à la partie supérieure, laquelle n'est alors formée que d'un gros bouton de verre.

Nous avons dit, au n° 696, comment on les manœuvre.

708. — Elles sont dites *tubulées* (fig. 241) quand, au contraire, elles se terminent par un goulot qui porte d'habitude un bouchon fermant à l'émeri. Nous avons dit aussi comment ces dernières sont utilisées, n° 696.

Quelquefois les cloches tubulées sont munies de robinets de cuivre ou de fer; celles qui sont destinées au service des cuves à mercure, ont le robinet en fer pour mieux résister à l'action corrosive du mercure. On adapte ces robinets sur les douilles en verre au moyen du mastic dont nous avons parlé au n° 656.

Les cloches à robinet sont d'un usage très-précieux quand il s'agit de faire passer un gaz de la cloche dans une vessie ou un ballon dans lequel on a préalablement fait le vide.

Planche: 27.

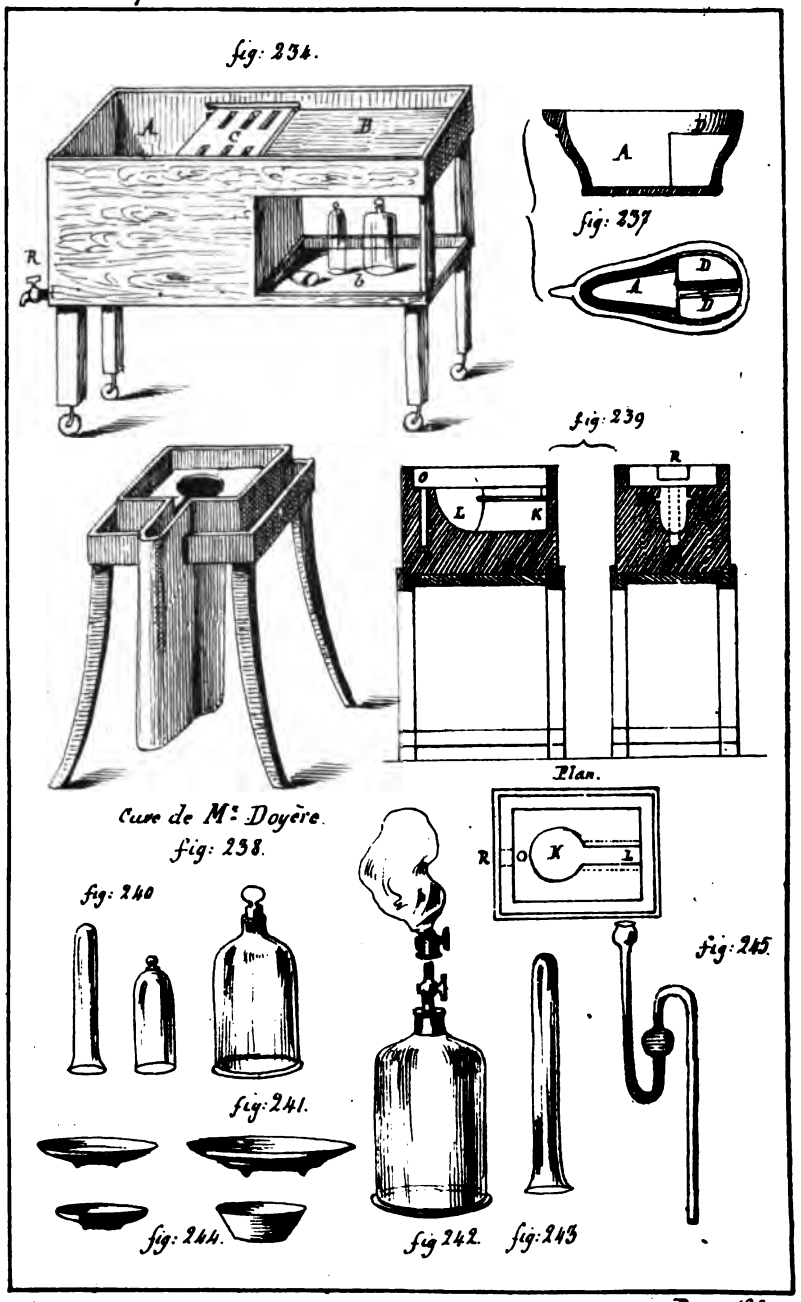


fig: 234.
A
B
C
R
a
b
A
D
fig: 237
A
D
D
fig: 239
O
L
K
R
Plan.
Cure de Mr Doyère.
fig: 238.
R
O
X
L
fig: 240
fig: 241.
fig: 245.
fig: 244.
fig 242.
fig: 243

A cet effet, le ballon ou la vessie est porteur d'un robinet à douille filetée, qui permet de visser ce second récipient sur le pas de vis que porte le robinet de la cloche (fig. 242).

Les deux appareils étant réunis, on ouvre le robinet de la vessie et en même temps celui de la cloche. On manœuvre légèrement celle-ci en l'enfonçant dans le liquide de la cuve, et le gaz ainsi comprimé passe rapidement dans le récipient supérieur. Si la cloche est graduée, on lira facilement la quantité de gaz qui sera sortie, en tenant compte toutefois des précautions que nous avons relatées aux n°s 213 et 214.

On pratique le vide dans un ballon au moyen d'une pompe pneumatique, et dans une vessie, en trempant celle-ci dans l'eau et la tordant fortement pour en faire sortir tout l'air qu'elle renferme.

Eprouvette.

709. — Les éprouvettes (fig. 243) sont simplement des tubes fermés à un bout qui affectent diverses dimensions, en largeur et en hauteur, selon les usages. Nous avons dit (n° 207) à quoi servent les éprouvettes graduées et comment on les emploie, nous n'y reviendrons donc pas.

Obturateur.

710. — On nomme ainsi de petits plateaux, des soucoupes et même des assiettes (fig. 244) que l'on emploie pour transporter les cloches ou les éprouvettes et y maintenir le gaz qu'on y a amené.

Quand la cloche est posée sur la tablette de la cuve et qu'on veut la transporter, on prend un obturateur, qu'on remplit de liquide et on amène la cloche sur cet obturateur en ayant bien soin de ne pas sortir son orifice de l'eau. On déverse un peu de liquide, en excès en inclinant l'obturateur maintenu contre la cloche, mais il faut bien faire attention de ne pas laisser entrer d'air pendant cette manœuvre.

Il va sans dire que l'obturateur choisi est en rapport avec le diamètre de l'orifice de la cloche ou de l'éprouvette.

—

Distillation gazeuse proprement dite.

711. — Lorsqu'il s'agit de procéder à la distillation gazeuse, l'opérateur a soin de disposer toutes les pièces de l'appareil qui doit servir, à proximité de la cuve pneumatique ; nous disons *toutes les pièces* en fesant allusion aux divers instruments qui doivent constituer l'ensemble de l'appareil distillatoire et dont nous n'avons pas encore parlé, puisqu'ils constituent autant de cas particuliers de la distillation proprement dite. Nous y reviendrons d'ailleurs plus tard.

Si l'appareil doit recevoir l'application de la chaleur, il choisit le fourneau convenable et le dispose de manière à être gouverné facilement.

Une fois l'appareil bien organisé, et toutes ses parties mises en communication au moyen de bouts de tubes de caoutchouc, on fait le nécessaire pour provoquer le dégagement, soit par l'élévation de la température, soit par l'introduction du réactif liquide qui doit déterminer la réaction.

A l'instant on observe à l'extrémité du tube de dégagement, une dépression qui repousse le liquide de la cuve et donne passage à l'air que renferme l'appareil.

Si cette dépression ne se manifeste pas, c'est que l'appareil *à air*, c'est-à-dire que les tubulures ne sont pas convenablement fermées, ou que les bouchons qui y sont fixés ont trop de jeu et qu'ils laissent passage à des fuites de gaz. Cette dernière circonstance accusera un manque de soins ou un vice d'organisasion qu'il faut rechercher.

712. — On peut parfois avec le bouchon du flacon à ammoniaque (imbibé de ce liquide), qu'on promène autour de toutes les tubulures reconnaître le point vicieux où s'est accusée cette fuite. Il se produit en effet un nuage blanc caractéristique pour les acides chlorydrique, nitrique, pour le chlore, etc....

Faisant la même manœuvre avec un papier imbibé d'acétate ou de nitrate de plomb, on reconnaîtrait de même les fuites d'acide sulfhydrique.

On cherche à enfoncer davantage les bouchons dans leurs tubulures, et si enfin malgré cette manœuvre, la fuite de gaz, persiste à se manifester, il faut recourir à l'emploi du lut de farine de lin n° 654.

713. — La première portion des bulles gazeuses que reçoit la cloche ou l'éprouvette, est un mélange d'air et d'une faible portion du gaz à produire. On la rejette, et avec elle les suivantes, s'il semble que l'appareil ne soit pas entièrement purgé d'air.

714. — Lorsque le dégagement de gaz, reconnu réel, marche convenablement, les bulles doivent se succéder sans trop de rapidité, d'une manière uniforme et constante. S'il est trop rapide, il faut ou diminuer le feu sous l'appareil distillatoire, ou étendre d'eau l'acide employé pour amoindrir son énergie. En revanche, lorsque, malgré la chaleur et malgré les additions de réactif, le dégagement se ralentit, c'est une preuve que l'opération est à sa fin. On remarque d'ailleurs quand les dernières bulles ont passé que l'eau ou le liquide de la cuve remonte dans le tube de sortie du gaz, et pénètre, si l'on n'y prend garde, dans l'intérieur de l'appareil. On dit alors, qu'il y a *absorption*. En effet, le vide effectué par la sortie de l'air puis des gaz produits, amène la pression atmosphérique à agir sur le niveau du liquide qui baigne l'extrémité du tube de dégagement. Le vase distillatoire venant à ne plus être chauffé, cette pression augmente d'autant plus, et bientôt elle se normalise par une immersion rapide des divers éléments de l'appareil qui manquent rarement de briser, par suite du changement brusque de température auquel ils sont soumis.

Absorption. — Tubes de sûreté.

715. — L'absorption peut être la cause d'accidents assez graves par suite de projections qui surviennent au moment où elle se produit.

C'est pour remédier à ce danger que l'on a recours à ces tubes spéciaux dont il faut généraliser l'emploi dans toute distillation.

Ces tubes sont dits de *sûreté* par le but auquel ils sont destinés, ou en S parce qu'ils ont parfois le profil de cette lettre de l'alphabet (fig. 245).

Il suffit de prendre un vase distillatoire portant une tubulure de plus pour recevoir ce tube de sûreté, et l'on se garantit complétement des chances de l'absorption. En effet, le tube en S est porteur dans la portion médiale de son profil, d'un liquide qui peut être du mercure, ou de l'eau, ou mieux de l'acide qui sert à produire la réaction dans l'appareil. Cette colonne fait hermé-

tiquement fermeture ; et quand la pression extérieure réagira pendant le dégagement gazeux, elle réagira non seulement sur le liquide qui couvre l'orifice du tube de sortie mais aussi sur le liquide du tube en S. Or, la colonne de ce dernier offrant une bien moins grande résistance que la colonne de l'autre, l'air rentrera par le tube en S en faisant barboter le liquide qu'il renferme, et viendra contrebalancer la pression extérieure.

716. — En employant le mercure, il faut observer que sa densité est beaucoup plus considérable que celle de l'eau et qu'il exige une colonne aqueuse 14 fois plus haute pour être soulevé. Il faut donc n'introduire le mercure dans le tube en S, que si l'on opère la réception du gaz sur la cuve à mercure. Dans le cas de la cuve à eau, on versera dans le tube en S, soit de l'eau, soit du liquide acide ou autre, destiné à produire la réaction qui engendre le dégagement de gaz.

Ces additions peuvent même s'effectuer dans le courant de la distillation. Mais nous recommandons les plus grands soins dans la manœuvre à faire, pour éviter les fausses voies d'écoulement qui feraient tomber du liquide froid sur l'appareil chauffé, et le briseraient infailliblement.

Le mieux est d'appuyer légèrement le goulot du flacon renfermant le liquide, sur le bord de l'entonnoir du tube de sûreté.

717. — Nous avons dit, en parlant des cornues tubulées, qu'elles étaient plus commodes pour l'introduction des éléments qu'il faut faire réagir dans la distillation. Ce fait est particulièment vrai pour les liquides ; ils s'introduisent très-aisément au moyen de tubes de sûreté appliqués aux tubulures de ces cornues. Aussi conseillons-nous leur emploi dans la plupart des distillations gazeuses.

718. — Les cornues de grès qui se fabriquent toujours sans tubulures, demandent pour les dégagements de gaz l'emploi de tubes portant directement les tubes de sûreté, tout en restant tubes de dégagement. La fig. 246 représente cet appareil dû à Welter, dont il a conservé le nom, et dont le mécanisme est identique à celui du tube de sûreté.

719. — Les flacons à deux ou trois tubulures, qui servent à opérer à froid des distillations gazeuses, n'ont pas besoin, pour avoir un tube de *sûreté*, d'employer expressément le tube en S,

dont nous avons parlé plus haut. En effet, il suffit qu'un tube droit à entonnoir, pénètre un peu dans la masse liquide de l'appareil comme le tube AB (fig. 247) pour qu'il devienne de sûreté en cas d'absorption. Car, si la pression intérieure diminue et que l'air doive rentrer, il forcera la petite colonne liquide CB du tube à entonnoir, avant de rentrer par le tube de dégagement. De même, si ce tube de dégagement s'obstrue pour une cause quelconque et que la pression augmente à l'intérieur de l'appareil, par suite de la continuité du dégagement de gaz, le liquide refoulé montera dans le tube en entonnoir, et empêchera ainsi l'explosion de l'appareil ; il faut éviter toutefois qu'il se déverse au-dehors du tube.

Gaz très-solubles dans l'eau.

720. — Certains gaz, comme le chlore, les acides iodhydrique, bromhydrique qui sont très-solubles dans l'eau, ne peuvent se recevoir sur le mercure qu'ils corrodent rapidement. On les reçoit alors dans des flacons bien secs, remplis d'air où l'on fait pénétrer le tube de dégagement. En vertu de sa grande densité, le gaz peut gagner le fond du flacon en déplaçant l'air, et l'obligeant à sortir par la tubulure, jusqu'à ce que le gaz ait gagné le haut de l'appareil.

C'est le cas du chlore, dont la présence se manifeste par une teinte jaune-verdâtre qui colore le flacon, au goulot duquel il est aisé d'en constater la présence par l'odeur qu'il répand. On couvre d'ailleurs, pendant le dégagement, la tubulure du flacon récepteur, avec un morceau de papier à filtrer qu'on remplace par le bouchon à l'émeri dès que le vase est rempli.

Si la densité du gaz était moindre que celle de l'air, il suffirait de retourner le flacon récepteur la tubulure vers le bas, et d'opérer comme précédemment.

Dessication des gaz.

721. — Lorsque la réaction qui donne naissance à la distillation gazeuse réclame l'emploi de réactifs liquides, eau ou acides, presque toujours le gaz qui se dégage entraîne avec lui une certaine quantité d'eau ou d'acide à l'état de vapeur. Il y a lieu alors d'enlever ces vapeurs ou de dessécher le gaz produit. A cet effet, on peut employer plusieurs appareils.

722. — Le plus simple et l'un des plus employés consiste à prendre un tube de verre de 2 centimètres de diamètre environ, et d'une longueur de 15 à 25 centimètres, aux deux extrémités duquel on adapte un bouchon percé d'un trou et porteur d'un ajutage en verre. (Fig. 248.)

La capacité intérieure du tube est remplie de fragments de chaux vive, de chlorure de calcium fondu, ou de potasse caustique, de manière à ne pas s'opposer au dégagement gazeux. Il faut donc éviter d'introduire la matière en poudre parce qu'elle se tasserait et pourrait obstruer le tube. Il faut aussi convenablement choisir la nature du composé dessicateur, et, tenant compte des réactions qu'il pourrait amener une fois en contact avec le gaz, éliminer tout corps qui modifierait la composition de ce dernier. Ainsi, pour dessécher le chlore, il faudra éviter la chaux vive à laquelle il se combinerait en formant du chlorure calcique; mais on employera avantageusement le chlorure de calcium, qui ne modifiera en rien le chlore produit.

On peut quelquefois introduire dans le tube dessicateur, des fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré et pur; alors on emploie des tubes spéciaux que le commerce livre préparés, sous la forme indiquée (fig. 249) et qui ne demandent qu'un seul ajutage, au lieu de deux. Les morceaux de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique sont introduits jusqu'aux trois quarts du tube, puis on les recouvre de morceaux de pierre ponce sèche, et on termine par l'ajutage qui porte un bouchon de liége. Cette précaution est pour garantir ce dernier des atteintes de l'acide sulfurique qui carbonise toutes les matières organiques, et qui détruirait le liége.

723. — Bien que les tubes dessicateurs puissent être de longueurs plus grandes, et offrir par conséquent une faculté d'absorption plus considérable, il est préférable, quand il s'agit de dessécher une forte quantité de gaz, de faire passer celui-ci au travers d'une éprouvette spéciale inventée par M. Dumas et qui porte son nom. Cette éprouvette (fig. 250), est légèrement étranglée à sa partie inférieure A de manière à offrir en *c* un petit réservoir où le liquide absorbé par la pierre ponce, peut égoutter, en laissant prendre au gaz son courant ascensionnel. Ainsi, il faut amener le gaz par la tubulure C et le laisser sortir

par le haut B, au lieu de faire le contraire, parce que si le gaz sortait par la tubulure inférieure il pourrait s'humecter encore en passant sur le liquide du réservoir.

724. — La position verticale, avantageuse par le peu de place qu'occupe l'appareil dessicateur, a fait penser à substituer à l'éprouvette, les tubes en U, qui ne sont en réalité qu'une application du premier procédé (fig. 251). On les multiplie, pour augmenter le pouvoir absorbant.

725. — Enfin on remplace encore quelquefois ces tubes en U qui ont le désavantage de se charger facilement de l'humidité condensée, par d'autres tubes horizontaux recourbés vers le haut à leurs extrémités (fig. 252) et placés parallèlement et horizontalement sur une planchette, de façon à se relier les uns les autres par des ajutages en caoutchouc.

726. — On s'assure que le gaz est complétement desséché, en disposant à la suite du dernier tube dessicateur, un petit tube dessicateur supplémentaire dont on prend exactement le poids avant l'opération. On repèse le dit tube, après le dégagement. Il ne doit pas avoir modifié le poids trouvé si la dessication a été complète. — Ce tube dessicateur supplémentaire se nomme *Témoin*.

Lavage et dissolution des gaz.

727. — Il arrive assez souvent que la distillation gazeuse ne fournit pas seulement le gaz qu'on veut obtenir, mais qu'elle donne un mélange de plusieurs gaz ou de corps solides et de gaz, dont il faut retirer exclusivement le produit gazeux qui est utile.

Les procédés que l'on emploie pour la séparation des gaz entre eux, ou pour la séparation des gaz et des matières solides, sont extrêmement simples, et permettent l'emploi des tubes et des éprouvettes Dumas, quand la matière absorbante à laquelle il faut recourir, peut s'employer à l'état solide.

728. — Ainsi, s'il s'agit de séparer l'acide carbonique du gaz oxygène auquel il serait mélangé, et que l'on veuille retenir le premier au moyen de la chaux ou de la potasse caustique en morceaux, il suffira de faire passer le mélange gazeux dans un tube en U ou dans un tube droit ou même dans une éprouvette

Dumas, renfermant la chaux ou la potasse, l'acide carbonique sera entièrement absorbé.

La nature du mélange gazeux peut seule influer sur le choix de la substance ; le procédé reste le même.

729. — Cependant, dans beaucoup de circonstances, il peut être préférable d'employer le corps absorbant à l'état liquide ou en dissolution, au lieu de l'employer solide.

Dans ce cas, on fait usage de flacons dits : *flacons laveurs*, ou *flacons condenseurs* ou de petits appareils spéciaux à boules de formes variables.

Le flacon laveur s'emploie surtout quand le gaz ou le mélange gazeux peut être souillé de matières solides, ou de traces de composés volatilisés, qui peuvent facilement être absorbés par un simple passage dans de l'eau distillée.

Le flacon laveur le plus simple et le plus employé se compose d'un flacon à large tubulure (fig. 253), pourvu d'un bouchon percé de deux trous livrant passage à un tube abducteur qui plonge assez profondément dans le flacon, et à un tube de dégagement dont l'orifice est au niveau de la face inférieure du bouchon. Le liquide choisi, l'eau ordinairement, est introduit jusqu'au tiers intérieur du flacon, si le gaz est peu soluble dans l'eau, et jusqu'au quart ou au cinquième, si le gaz est facilement soluble. Dans le premier cas, le tube abducteur peut aussi plonger assez profondément dans le liquide; dans le second, il ne doit que l'effleurer, pour ainsi dire.

Le gaz amené dans le liquide, le traverse et lui abandonne les corps solides et les vapeurs étrangères qui l'accompagnent, puis il occupe l'intérieur vide du flacon laveur, et disparaît par la pression du dégagement.

Il va sans dire que la capacité du flacon laveur se règle d'après le volume de gaz à fournir, et le plus ou moins de pureté de ce gaz.

730. — On peut remplacer le flacon à un seul goulot, par le flacon à deux ou à trois tubulures dont nous avons parlé précédemment au n° 670.

Le flacon à deux tubulures s'installe dans les mêmes conditions que celui dont nous venons de parler, chaque tubulure portant son tube (fig. 254).

Planche 28.

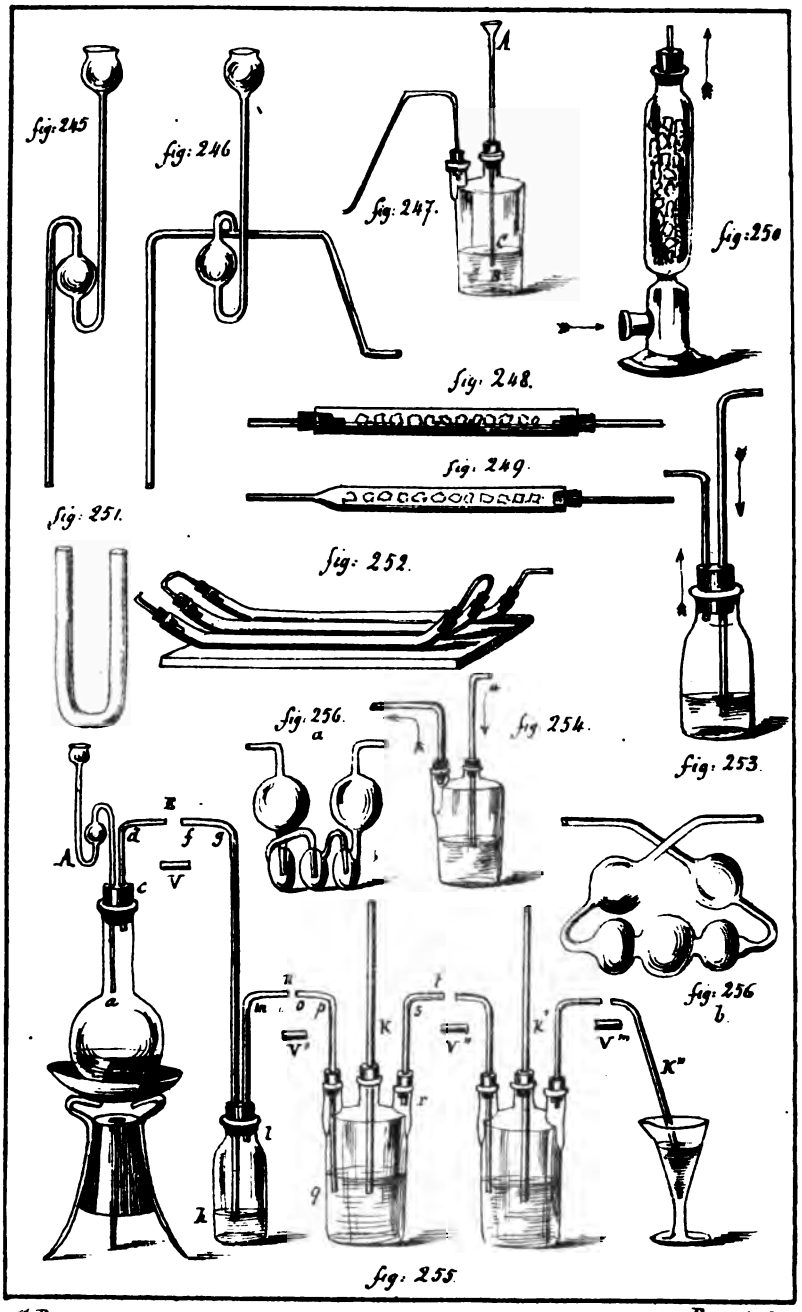


fig: 245
fig: 246
fig: 247.
fig: 250
fig: 248.
fig: 249.
fig: 251.
fig: 252.
fig: 253.
fig: 256.
fig 254.
fig: 256
b.
fig: 255.

Le flacon à trois tubulures, monté de la même manière que le précédent quant au tube abducteur et au tube de dégagement, porte en outre, sur la tubulure centrale un bouchon armé d'un tube droit qui plonge de 1 à 2 centimètres dans le liquide du flacon. — Il ne faut pas dépasser cette hauteur parce que ce tube sert de *sûreté* pour empêcher les absorptions. En effet, l'air peut rentrer dans l'appareil en forçant cette petite colonne liquide sans apporter la moindre perturbation.

731. — Le flacon à trois tubulures sert à opérer surtout les dissolutions des gaz.

Pour apprécier convenablement le montage et la marche d'un appareil complet, dans lequel il faudrait laver et dissoudre un gaz déterminé, nous allons prendre un des cas les plus fréquents qui se présentent dans un laboratoire. Celui qui consiste à préparer de l'acide chlorhydrique dissous dans de l'eau.

Or, l'acide chlorhydrique gazeux est très soluble dans l'eau, puisque cette dernière en absorbe à la température ordinaire 450 fois son volume.

On le prépare en traitant le sel marin fondu par l'acide sulfurique.

Nous savons aussi que la réaction qui le produit a besoin du secours de la chaleur pour amener une décomposition complète. Il faudra donc chauffer l'appareil distillatoire. Le gaz ayant besoin d'être lavé avant d'en opérer la dissolution, il faudra recourir à un flacon laveur, et comme son odeur est suffocante et qu'il peut gêner l'opérateur, il sera bon de doubler l'appareil de condensation dans la crainte que le gaz ne soit pas entièrement absorbé.

732. — Avant d'aller plus loin, nous ferons remarquer combien il importe de s'enquérir des propriétés physiques et chimiques du corps que l'on veut préparer, pour ne rien laisser au hasard, et pour installer un appareil judicieux et par conséquent convenable et bien approprié.

Nous installerons donc, sur un bain de sable posé sur une lampe à gaz, un ballon sur la tubulure duquel nous fixerons un bon bouchon, bien préparé, que nous percerons de deux trous ; sur celui de gauche (fig. 255), nous adapterons avec précaution le tube de sûreté du ballon, c'est-à-dire le tube en S A que nous enfoncerons jusqu'à la naissance de la sphère ou du *laboratoire* du ballon en *a*, pour que l'acide sulfurique versé ne

vienne pas salir la tubulure du ballon. Nous adapterons sur l'autre trou, un petit tube coudé dont l'extrémité fixée au bouchon viendra affleurer la face intérieure de ce dernier, pour qu'il ne reste rien dans le col du ballon qui ne puisse être entraîné par le gaz.

Comme tout appareil a besoin, pour les commençants surtout, de s'exécuter dans de bonnes conditions de forme et de dimensions, nous avons cherché dans l'ensemble une mesure qui pût servir de terme de comparaison, et nous l'avons trouvée dans la dimension qu'affecte la hauteur du *laboratoire* de l'appareil distillatoire (n° 670).

Dans le cas qui nous occupe, cette hauteur est égale au diamètre de la partie sphérique du ballon (les cols ou goulots ne comptent jamais).

Je donne donc à la partie droite *cd* du tube de dégagement, la hauteur approximative de ce laboratoire que je nomme *l'unité* et à la partie *d*E, la moitié de cette hauteur ou une demi unité.

Avant de considérer comme pouvant servir, le ballon pourvu de ses accessoires, je vérifie s'il n'*aura pas air*, c'est-à-dire si les ouvertures ferment bien. A cet effet je bouche, l'extrémité E avec le doigt et je souffle par l'entonnoir du tube en S. La répulsion du souffle m'indique si j'ai réussi. Dans la négative je recommence une nouvelle monture.

J'installe alors le flacon laveur. Je choisis pour cela un petit flacon à une seule tubulure, un peu large pour permettre le passage de deux tubes, et comme je sais que l'acide chlorhydrique se dissout fort aisément dans l'eau, je m'arrange pour en mettre fort peu dans le flacon laveur, et je fais plonger pour cela le tube *fgh*, que j'ai courbé à angle droit, jusqu'aux 3/4 du flacon laveur. Je donne au tube de dégagement, *lmn*, une hauteur *lm*, que je fais égale à une unité et demie, en conservant aux bouts *fg* et *mn* la longueur d'une demi unité, et quant à la hauteur *gh*, elle m'est donnée par la position de mon flacon laveur qui est sur la table et qui doit se relier, dans les conditions prescrites, par le tube *fgh* au tube *cde*, au moyen d'un ajutage de caoutchouc.

Pour le moment toutefois, je ne les réunis point, mais après vérification des obturations, en soufflant par le tube *fgh*, et bou-

chant l'ouverture *n* avec le doigt, je pose le flacon laveur tout monté à côté du ballon appareillé.

— J'organise maintenant le premier flacon condenseur.

Comme précédemment, je courbe deux petits tubes à angle droit, le premier *opq* conduira le gaz, du flacon laveur dans l'eau qui doit le condenser. Or par la condensation, le volume du liquide augmentera. Nous ne mettrons donc de l'eau que jusqu'à moitié du flacon, et comme l'acide chlorhydrique est très dense, nous n'aurons pas besoin de faire plonger la branche *pq* de beaucoup dans le liquide. La hauteur *pq* sera donc donnée par ce que nous venons dire de la densité du gaz et la nécessité de rattraper le niveau du tube *mn*. Le second tube *rst* sera conduit de façon à ce que l'orifice *r* vienne affleurer la face intérieure du bouchon, et à ce que la branche *st* soit au niveau de la branche *op*. Le tube *k* sera le tube de sûreté du flacon, il plongera d'environ un centimètre dans le liquide et dépassera le niveau *op* et *st* des tubes d'ajutage.

— Un second flacon condenseur sera ensuite organisé comme le premier, et enfin j'adapterai avec un tube de caoutchouc, le tube K″ qui viendra plonger dans un verre à pied où je pourrai placer de l'eau additionnée d'ammoniaque, ou mieux de l'eau de chaux pour absorber jusqu'aux dernières traces de vapeurs acides.

733. — Chaque portion d'appareil étant essayée séparément et jugée bonne, je les réunis par les ajutages de caoutchouc V, V′, V″, V‴ et je commence la distillation en versant sur le sel que j'ai introduit dans le ballon, un peu d'acide sulfurique par le tube en S.

Si mon appareil est convenablement monté, je vois, à l'extrémité du tube K″, les bulles d'air, puis d'air et de gaz faire barbotter le liquide dans le verre à pied et dans les flacons à tubulures.

Quand le dégagement se ralentit, je verse une seconde portion d'acide, puis une troisième et enfin je chauffe l'appareil, pour arriver à expulser tout le gaz.

734. — Remarquons en passant que l'appareil est entièrement installé sur la table du laboratoire, sans auxiliaire de planchettes ou de briques, ce qui complique inutilement le travail : aussi

nous recommandons d'éviter ces accessoires inutiles. Si l'on avait eu à faire à un gaz léger tel que l'ammoniaque, on devrait faire plonger les tubes beaucoup plus bas dans les flacons condenseurs.

735. — Nous avons dit qu'on se servait aussi pour dissoudre les gaz, de tubes à boules dits de Liebig. C'est lorsque l'opérateur désire peser les quantités de gaz absorbées par le liquide introduit dans ces tubes. Ces appareils en raison de leur légèreté se transportent aisément sur le plateau d'une balance. — Il n'y a d'ailleurs rien de spécial à renseigner sur ces tubes qui affectent des formes variables comme l'indiquent les fig. 256 *a*, *b*, *c*..., si ce n'est la manière d'y introduire les liquides dissolvants. Pour cela, on introduit l'un des bouts du tube dans le liquide à employer et on aspire avec la bouche par l'autre bout. On a soin de bien sécher l'appareil avec du papier à filtre, puisque toute trace humide à l'extérieur pourrait être une cause d'erreur.

736. — Nous savons déjà (nos 357 à 360) que les gaz se dissolvent plus facilement à de faibles températures, et que la chaleur force un gaz dissous à sortir du liquide qui le tenait en dissolution. Or, il arrive que la température de l'eau des condenseurs augmente parfois considérablement pendant l'opération de la dissolution. Il faut alors les refroidir en les plongeant dans des vases remplis d'eau froide qu'on renouvelle au fur et à mesure qu'elle s'échauffe.

737. — Voici le tableau des quantités de gaz absorbées par cent volumes d'eau, à 0 degré et à 15 degrés au-dessus de zéro, donnant les coefficients de saturation.

DÉSIGNATION DES GAZ.	POIDS D'UN LITRE A 0° ET A LA PRESSION 0.76. GRAMMES.	100 VOLUMES D'EAU ABSORBENT	
		0°.	+ 15°.
Hydrogène	0.0896	1.93	1.93
Azote.	1.2545	2.03	1.48
Oxygène	1.4338	4.11	2.99
Chlore	3.1776	Solide.	236.80
Oxyde de carbone . .	1.2546	3.28	2.43
Gaz des marais . . .	0.7169	5.45	3.91
Gaz oléfiant. . . .	1.2546	25.63	16.15
Oxyde nitreux . . .	1.976	130.52	77.80
Anhydride carbonique .	1.9714	179.67	100.20
Acide sulfhydrique. .	1.5234	437.06	323.26
Anhydride sulfureux .	2.8676	6886.10	4356.4
Acide chlorhydrique .	2.330	50580.00	45780.00
Ammoniaque. . . .	0.7617	114800,00	78270.00

Transvasement des gaz.

738. — Le transvasement des gaz se pratique sur la cuve à eau comme sur la cuve à mercure.

Il peut être question de faire passer le gaz d'une éprouvette dans une cloche, ou d'une cloche dans une éprouvette ou enfin d'une éprouvette dans une autre éprouvette. La manœuvre à exécuter est simple. (Fig. 257.)

L'éprouvette ou la cloche qui doit recevoir le gaz est remplie d'eau ou de mercure et amenée sur la planchette de la cuve, en ayant soin qu'elle dépasse le bord de cette planchette des deux tiers ou de la moitié de son diamètre, et en la maintenant avec la main gauche appliquée sur le bouton, ou sur le dessus de l'éprouvette. On amène ensuite de la main droite, l'éprouvette contenant le gaz, à se placer parallèlement contre l'éprouvette qui doit le recevoir; puis on incline celle-là de façon à engager le bord de son ouverture, dans l'ouverture de l'éprouvette pleine d'eau. Le gaz se transvase bulle à bulle au fur et à mesure de l'inclinaison, jusqu'à ce que l'éprouvette soit entièrement remplie.

739. — S'il fallait introduire le gaz d'une éprouvette dans un tube étroit, il suffirait d'ajuster un entonnoir à l'extrémité du tube, d'engager le bord de l'éprouvette dans l'ouverture du pavillon d'entonnoir et d'opérer comme plus haut (fig. 258), seulement avec un peu plus de lenteur.

740. — Nous avons exposé au n° 708 comment on remplit de gaz une cloche à robinet ou une vessie préalablement mouillée, nous n'y reviendrons plus, seulement nous dirons que le choix des vessies à employer doit être fait avec beaucoup de précaution. Il faut prendre de préférence des vessies de porc ou de bœuf auxquelles on enlève les matières graisseuses en les passant dans une faible dissolution de potasse et les lavant ensuite parfaitement avant de les sécher. Il faut s'assurer qu'elles n'offrent pas de fuites, en soufflant fortement dans leur intérieur.

Conservation des gaz.

741. — Les gaz préparés dans les laboratoires doivent pouvoir se conserver, pour les usages ultérieurs.

Les flacons bouchés à l'émeri sont d'un excellent usage pour cela, surtout du moment où l'on a eu la précaution d'enduire de suif, le bouchon de verre.

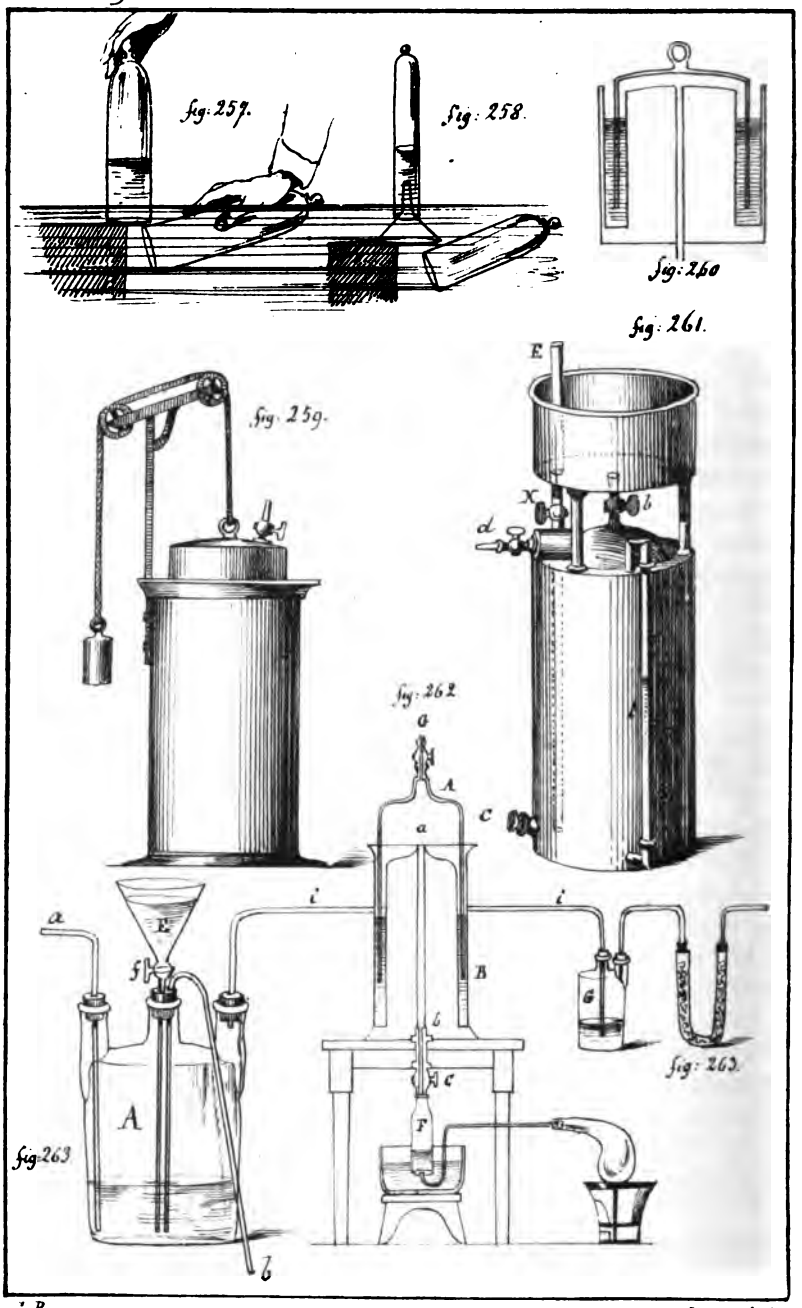
Cependant on peut se passer de cette manœuvre, en renversant le vase contenant le gaz de façon à introduire le goulot dans de l'eau, de l'huile ou du mercure.

742. — Les appareils les plus convenables pour conserver les gaz, sont les gazomètres.

Le plus simple est le *gazomètre à cloche* qui est construit sur les mêmes principes que ceux des usines à gaz d'éclairage. Il se compose d'une cuve métallique G (fig. 259) remplie d'eau, dans laquelle plonge une cloche C soutenue par une corde P glissant sur des poulies RR, et portant à son extrémité un contrepoids A. Ce contrepoids est calculé de manière à faire exactement équilibre au poids de la cloche. On le diminue lorqu'on veut chasser le gaz hors du gazomètre. On peut même augmenter la pression et par conséquent la force de sortie du gaz, en chargeant la cloche. Un robinet B est placé à la partie supérieure de la cloche, pour faire arriver et faire sortir le gaz.

743. — Quelquefois, pour diminuer la quantité d'eau qui doit

Planche 29.



C. R.

remplir la cuve où plonge la cloche à gaz, on donne à la cuve une double paroi, dont le cylindre intérieur est entièrement fermé par le haut, ce qui le fait ressembler à une seconde cloche. Il reste ainsi (fig. 260) une rigole circulaire qu'on remplit d'eau et dans laquelle plonge la paroi du gazomètre.

L'avantage de cet appareil est que l'eau une fois mise dans la cuve, y demeure indéfiniment puisque la cloche s'élève et s'abaisse dans un volume d'eau déterminé, pour lui permettre de s'emplir ou de se vider du gaz sur lequel on opère.

Gazomètre de M. Regnault.

744. — Cet appareil (fig. 261) se compose d'un réservoir cylindrique et d'une cuvette cylindrique soutenue par 3 petites colonnes, à une certaine hauteur au-dessus du réservoir, et communiquant avec celui-ci par deux tubes à robinet *x* et *b*. Le tube *x* plonge jusqu'au fond du cylindre; le tube *b* affleure seulement le couvercle supérieur. La paroi porte en outre, en haut et en bas, deux tubulures C et *d*, l'une à robinet, l'autre fermée simplement par une douille, qui servent à introduire le gaz et à laisser écouler l'eau. Le tube latéral *t* en verre, appelé *tube de niveau*, devient un indicateur constant du niveau du liquide et par conséquent aussi, du volume gazeux qui existe.— Pour remplir d'eau le gazomètre, on commence par poser celui-ci dans un baquet où tombent toutes les eaux inutiles pendant l'opération; on remplit la cuvette supérieure en laissant ouverts les robinets *b*, *x* et *d*, l'eau s'écoule par *b* et *x*, l'air s'échappe par *d*. Quand le gazomètre est rempli, ce qui s'accuse par l'eau qui reste dans la cuvette après fermeture du robinet *d*, et qui malgré les secousses qu'on imprime à l'appareil ne veut plus pénétrer, on ferme alors les robinets *x* et *b*. On ajuste dans la tubulure *c* le tube de dégagement de l'appareil producteur de gaz à expérimenter, après avoir ôté le bouchon de cette tubulure *c*. — Le gaz, en pénétrant dans le gazomètre, déplace l'eau qu'il contient et la refoule par l'orifice *c* d'où elle tombe dans le baquet. Lorsque tout le liquide a à peu près disparu, on ferme la tubulure *c* et on enlève l'appareil qui produit le gaz.

Lorsqu'il s'agit d'extraire le gaz du réservoir sous une faible pression, il suffit de remplir la cuvette supérieure d'eau, et d'y

introduire une cloche remplie d'eau dont on amène l'ouverture au-dessus de l'orifice du tube *b*. On ouvre alors les robinets *x* et *b*. L'eau s'écoule par *x* vers le fond de l'appareil et force le gaz à remonter par le tube *b* dans l'intérieur de la cloche. On continue en ayant soin d'ajouter l'eau qui est nécessaire pour déplacer la quantité de gaz désirée, puis, lorsque la cloche est remplie, on ferme le robinet *b*. Ou bien il suffit, le robinet *x* étant seul ouvert, par un ajutage de caoutchouc fixé sur le tube *d* qu'on ouvre ensuite, d'amener le gaz sous la cloche posée sur une cuve pneumatique, au lieu de l'amener dans le réservoir du gazomètre où la manœuvre est difficile.

On peut obtenir un écoulement plus rapide du gaz emmagasiné, en raccordant sur le tube du robinet *x* un tube E de longueur variable et porteur d'un entonnoir par lequel on fait arriver l'eau.

Gazomètre à mercure.

745. — Cet appareil n'est autre que le gazomètre à cloche légèrement modifié. — Fig. 262.

Une cloche AB munie d'un robinet C à la partie supérieure, s'enfonce dans une cuve à rigole où se pose le mercure. Un tube de verre *a b* scellé avec du ciment au milieu du noyau de fer central, sert à amener le gaz sous la cloche.

Il communique par le robinet C avec une petite éprouvette F placée sur une petite cuve mercure I. Les choses ainsi disposées, l'opérateur ouvre les robinets G *c* et enfonce la cloche dans le mercure jusqu'à ce qu'elle en soit totalement remplie. On ferme alors C, le mercure fait remonter la cloche de verre d'une petite quantité et s'élève dans l'éprouvette F. On introduit sous l'éprouvette le tube qui amène le gaz et on procède au dégagement de ce dernier.

Le gaz pénètre dans la cloche AB et la soulève. Lorsqu'il en est arrivé une quantité équivalente au volume de l'éprouvette et du tube, on ouvre le robinet G et on chasse cette portion gazeuse mélangée d'air en pressant légèrement sur la cloche.

On peut répéter deux ou trois fois cette opération pour chasser totalement l'air atmosphérique, puis on ferme C et on recueille définitivement le gaz.

Lorsque la cloche est remplie on ferme C et on enlève l'appareil producteur J.

On presse légèrement sur la cloche et on ouvre C quand on veut employer une quantité déterminée du gaz recueilli ; d'ailleurs il serait facile par une graduation tracée sur la cloche, de régler exactement le volume gazeux à employer.

Gazomètre de M. Deville.

746. — Cet appareil est particulièrement usité dans les analyses organiques. — (Fig. 263.)

A est un flacon à trois tubulures qu'on remplit d'eau.

Le tube *a* amène le gaz de l'appareil producteur et chaque bulle qui entre, déplace un volume égal d'eau qui s'échappe par le syphon *b*. On continue ainsi jusqu'à ce que l'eau du flacon ne soit plus que suffisante pour immerger les orifices inférieurs des tubes. Quand on veut faire écouler le gaz, on remplit d'eau l'entonnoir E et on ouvre le robinet *f*.

La pression force le gaz à s'échapper par le tube *i* à se laver dans le flacon laveur G et à se dessécher dans le tube en U, avant d'arriver à destination.

Si l'on emploie cet appareil pour utiliser l'oxygène, on placera dans le petit flacon G de l'acide sulfurique concentré et dans le tube en U, de la potasse et du chlorure de calcium ; — l'acide sulfurique et le chlorure de calcium serviront à dessécher le gaz, tandis que la potasse lui enlèvera les portions minimes d'anhydride carbonique qu'il peut contenir.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

DEUXIÈME PARTIE.

MANIPULATIONS PROPREMENT DITES.

—

747.— Le but des manipulations chimiques étant d'étudier les propriétés des corps, nous ferons remarquer que nous décrivons d'abord les procédés qui, pour le moins de frais possible, peuvent produire une quantité suffisamment abondante du corps qu'il s'agit d'étudier.

Théoriquement, en effet, on peut extraire un corps donné d'une foule de composés qui le renferment, et cela en faisant appel à des forces ou à des réactifs spéciaux, frayeux à employer; mais, dans la pratique du laboratoire, il est utile, pour les commençants surtout, de ne chercher que les procédés qui produisent les corps, en assez grande quantité, sous l'état de pureté le plus complet possible et avec les moyens les plus simples et les mieux appropriés au milieu dans lequel le manipulateur se trouve journellement.

Les procédés de préparation qui ne rentrent pas dans ces conditions, peuvent faire l'objet d'expériences intéressantes au point de vue exclusivement scientifique; nous les signalerons à la suite des autres, pour laisser le moins de lacunes possible dans notre exposé.

HYDROGÈNE.

Densité rapportée à l'air	0,0693
Poids atonique pris pour unité	1, »
Poids de la molécule (2 volumes).	2, »
Poids d'un litre d'hydrogène à 0° et à 0,76 de pression.	0,089

748. — L'hydrogène est un gaz incolore sans odeur ni saveur quand il est pur, obtenu par plusieurs des procédés que nous allons décrire, il contient généralement des composés carburés, phosphorés et arséniés qui lui communiquent une odeur désagréable et le rendent vénéneux.

Sa densité est de 0,0693 Il n'a pu être, jusqu'à ce jour, ni liquéfié, ni solidifié. Un litre de ce gaz, pris à 0 degrés et sous la pression de $0^{gr},76$, pèse $1^{gr}293$ (poids d'un litre d'air) $\times$ 0,069 $= 0^{gr},089$, c'est-à-dire 14 $\frac{1}{2}$ fois moins que l'air et 16 fois moins que l'oxygène.

L'hydrogène est très peu soluble dans l'eau. Un litre n'en dissout que 19 centimètres cubes à 0 degré et sous la pression de $0^{m}76$, c'est-à-dire environ 2 volumes pour 100 volumes de gaz.

Il est bon conducteur de la chaleur, inflammable mais impropre à entretenir la combustion. Il brûle avec une flamme pâle en produisant de l'eau ; de là l'étymologie de son nom qui dérive des mots grecs : γεννάω, j'engendre; ὕδωρ, l'eau.

Quand on allume de l'hydrogène, on entend toujours une légère déflagration ; celle-ci devient une forte détonation quand on enflamme un mélange d'hydrogène et d'oxygène, surtout dans la proportion d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.

La chaleur que produit à ce moment la combinaison de ces deux gaz est d'environ 2,500 degrés.

L'hydrogène se retire presque toujours de l'eau.

Le procédé le plus communément employé, consiste à décomposer l'eau par un métal sous l'influence d'un acide.

Ainsi, on peut l'obtenir :

Première préparation.

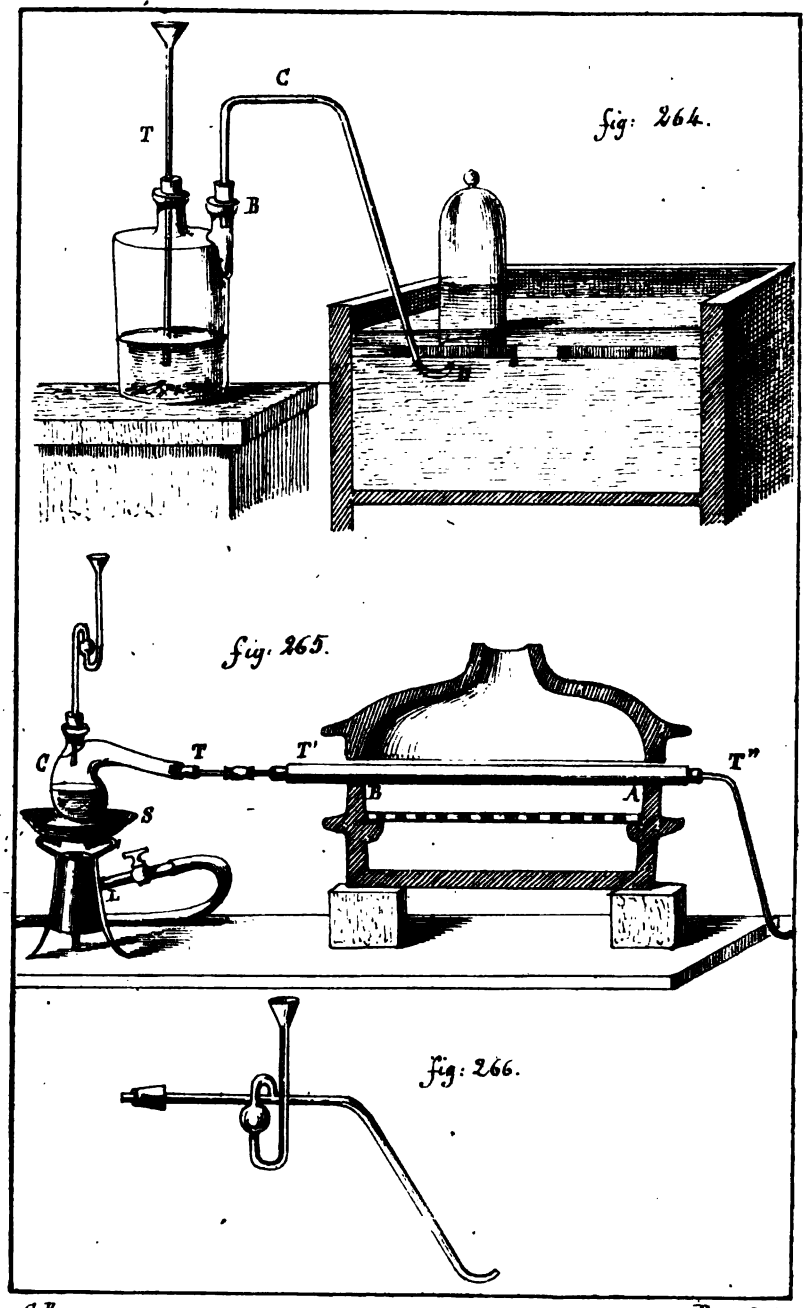
749. — En décomposant l'eau par le zinc, sous l'influence de l'acide sulfurique, à la température ordinaire.

La formule de la réaction est la suivante :

$$H^2 SO^4 + Zn = Zn SO^4 + H^2 \uparrow \text{ (1)}.$$

(1) La flèche placée à côté du corps indique que ce corps se dégage sous forme gazeuse, quand elle se dirige vers le haut ; si le corps se précipite sous la forme solide, la flèche se dirige vers le bas.

Planche 30.



C.R

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures dont la capacité se choisit en tenant compte du volume de gaz à obtenir et des quantités nécessaires de zinc, d'eau et d'acide sulfurique (voir nos 719, 670 et 669).

A la tubulure centrale du flacon (fig. 264), on adapte un bouchon portant un tube droit à entonnoir T, dont l'extrémité inférieure arrive jusqu'aux deux tiers de la hauteur du flacon.

A l'autre tubulure est fixé un tube de dégagement BCD doublement recourbé, et dont l'extrémité B affleure la face intérieure du bouchon, tandis que l'autre extrémité D est légèrement recourbée et s'engage dans le support de la cuve pneumatique (voir n° 696), sur lequel on amène une éprouvette pleine d'eau.

On introduit par la tubulure centrale du flacon, dont on a momentanément enlevé le tube à entonnoir, les morceaux de zinc que l'on a découpés hors d'une feuille de ce métal, en faisant usage des cisailles (voir n° 11). On replace le tube à entonnoir et on verse par ce dernier l'eau distillée nécessaire à l'opération.

Il faut que le niveau de l'eau arrive au tiers à peu près du volume du laboratoire du flacon et que le tube en entonnoir pénètre d'un ou deux centimètres seulement dans le liquide.

Avant de commencer l'opération par l'addition de l'acide sulfurique, qui doit amener la réaction, l'opérateur doit se rappeler nos recommandations des nos 732 et 733, et vérifier si l'appareil est bien clos.

L'addition d'acide sulfurique doit être graduelle pour ne pas amener un dégagement trop rapide d'hydrogène, qui rendrait encombrante la manœuvre des cloches pour la réception du gaz.

Les premières éprouvettes de gaz que l'on a recueillies sont laissées sans emploi, parce qu'elles renferment l'air que contenait l'appareil et que le mélange de celui-ci avec l'hydrogène peut provoquer des explosions lors de l'inflammation du gaz.

Lorsque le dégagement gazeux se ralentit, l'opérateur ajoute une portion nouvelle d'acide sulfurique qui ravive la réaction. Il continue ainsi jusqu'à ce que le zinc métallique ait complétement disparu, ce qui s'observe aisément en regardant le fond du flacon, où n'apparaît plus la moindre trace de corps solide, tandis que l'on voit nager sur la surface du liquide une sub-

stance noirâtre et spongieuse, insoluble dans l'acide sulfurique, qui n'est autre que du carbone et du silicium que contient le zinc en feuille et qui proviennent des minéralisateurs et des agents de réduction dont le traitement métallurgique n'a pu débarrasser le métal entièrement.

750. — *Traitement du résidu.* — Le liquide du flacon contient, en dissolution, le sulfate zincique obtenu par la réaction, et un excès d'acide sulfurique que l'opérateur aura certainement versé.

Ce liquide est introduit dans une capsule de porcelaine pour être concentré, puis évaporé jusqu'à siccité (voir nos 512 et 513), en ayant soin de poser l'appareil sous un auvent à appel d'air, pour que l'opérateur ne soit pas gêné par les vapeurs acides qui se produisent à la fin de l'évaporation. Le résidu desséché est traité dans la même capsule par de l'eau distillée chaude qui dissout le sulfate zincique neutralisé, et laisse les autres corps indissous. On filtre et l'on fait cristalliser la liqueur claire par un des procédés indiqués aux nos 405 et suivants.

Le sulfate de zinc s'obtient en cristaux prismatiques incolores et transparents; on le recueille et on l'emmagasine dans un bocal bien étiquetté après l'avoir convenablement desséché.

751. — *Observation.* — Le zinc pur préparé pour l'obtention de l'hydrogène pur, est moins facilement attaqué par l'acide sulfurique que le zinc du commerce, qui renferme des carbures, des siliciures, des phosphures, des arséniures et des sulfures métalliques, lesquels donnent, avec l'hydrogène naissant, des carbures, des siliciures, des phosphures, des arséniures et des sulfures d'hydrogène qui souillent la pureté du gaz.

L'introduction dans le flacon, d'un métal plus électro-négatif que le zinc, le platine ou le cuivre par exemple, augmente considérablement l'énergie de la réaction. On peut même se contenter d'ajouter à l'eau du flacon où se produit l'hydrogène, quelques gouttes d'une solution saline de cuivre, pour obtenir le même résultat.

752. — Quant aux gaz qui souillent la pureté de l'hydrogène, on peut s'en débarrasser facilement, en faisant passer celui-ci dans deux tubes en U, dont le premier, contenant des morceaux de potasse, fixe les siliciures, les carbures et les sulfures, et dont

le second, contenant du bi-chlorure de mercure (sublimé corrosif), du sulfate d'argent ou du nitrate de plomb, accapare le phosphore et l'arsenic.

Il faudrait avoir recours à ce procédé de purification si l'on voulait substituer au zinc, employé dans cette préparation, le fer en fils, en copeaux ou en limaille.

Seconde préparation.

753. — On l'obtient encore en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer porté au rouge. Le métal s'oxyde aux dépens de l'eau et met en liberté une quantité d'hydrogène correspondante à celle de l'oxygène qu'il absorbe, ce qui s'exprime par la formule :

$$4\,H^2O + Fe^3 = Fe^3\,O^4 + 4\,H^2.$$

L'appareil se compose (fig. 265) d'un tube de fer AB dans l'intérieur duquel on introduit un faisceau de fils de fer ou des rognures en spirales provenant des machines à raboter ou à alléser la fonte.

Ce tube est posé soit dans un fourneau à reverbère alimenté au charbon de bois ou au coke (n° 280), soit dans un fourneau à tube chauffé par le gaz (n° 312).

Il est muni à son extrémité *B* d'une cornue tubulée *C*, renfermant l'eau distillée qu'il faut vaporiser ; elle repose sur le bain de sable *S*, placé sur la lampe à gaz *L*; sur la tubulure est fixé un tube de sûreté en S, par lequel on introduit l'eau distillée ; au col est fixé un bouchon traversé par un bout de tube droit *T*.

Le tube de fer porte à son extrémité B un bouchon traversé par un bout de tube droit *T'* qui se raccorde à l'ajustage *T*, au moment de faire marcher l'appareil, par un morceau de tube de caoutchouc, tandis qu'à son extrémité *A*, on fixe un tube de dégagement *T''* dont le bout recourbé plonge dans l'eau d'une cuve pneumatique (n° 696), sur laquelle on reçoit le gaz.

Dès que les diverses portions de l'appareil sont entièrement reliées, on porte au rouge le tube de fer, soit avec le feu du charbon de bois, soit avec le gaz ; et lorsqu'il est devenu rouge sombre, on commence à chauffer la cornue. Bientôt la vaporisation de l'eau se produit. L'opérateur veille à la maintenir bien

régulière et à éviter les soubresauts du liquide en ébullition et la condensation partielle des vapeurs en excès ; cette dernière provoque parfois une tendance à absorption contre laquelle il faut se prémunir par l'emploi d'un tube de sûreté fixé soit sur la cornue, soit sur le tube de dégagement (fig. 266) (n° 246).

Le gaz produit est recueilli d'abord dans des éprouvettes pour s'assurer de son état de pureté, puis dans des cloches.

Il faut avoir soin de rebuter les premières portions de gaz qui sont toujours mélangées d'air.

L'opération terminée, il ne reste comme résidu que l'oxyde de fer magnétique. On peut le recueillir.

Troisième préparation.

754. — On peut obtenir l'hydrogène en décomposant l'acide chlorhydrique par le zinc et la chaleur. La formule de la réaction est la suivante :

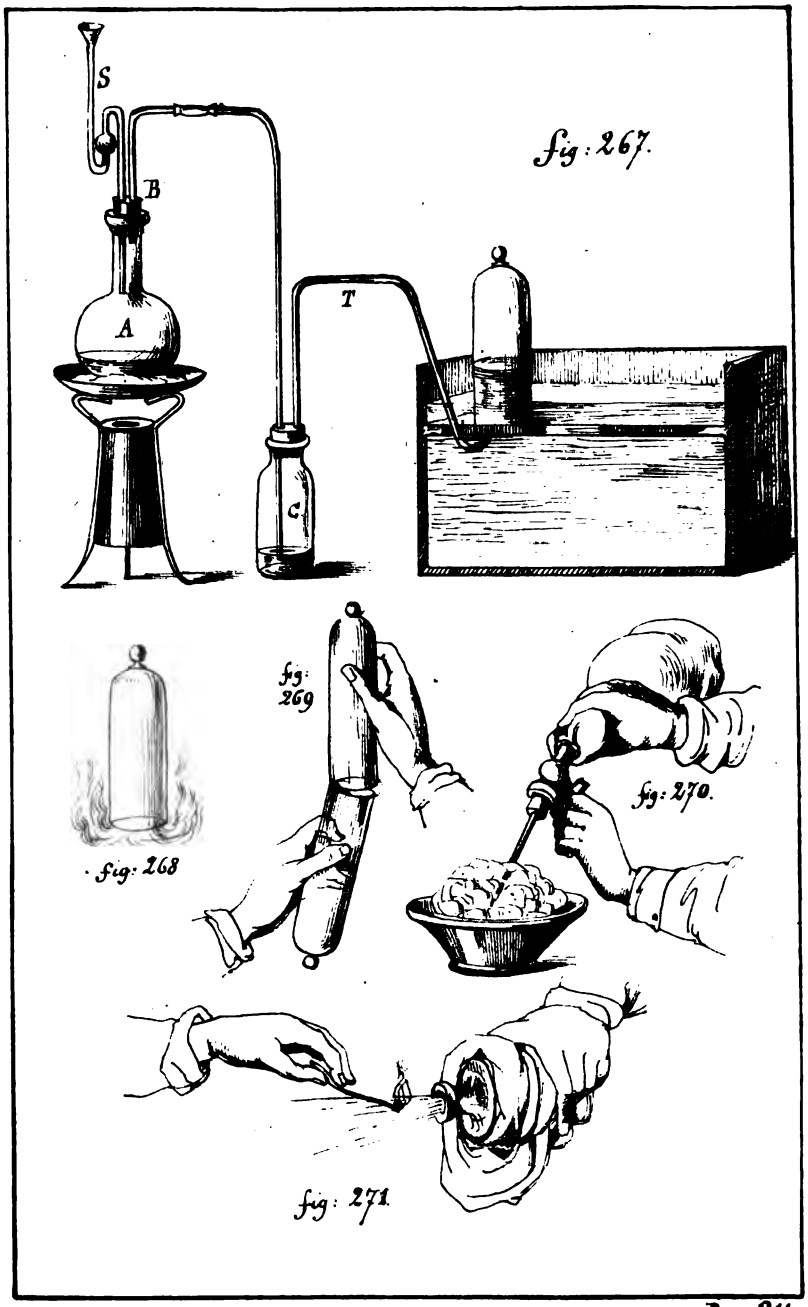
$$2\,HCl + Zn = Zn\,Cl^2 + H^2\uparrow.$$

L'appareil se compose d'un ballon en verre A, dont la capacité est en rapport avec la quantité de gaz à produire et partant avec celle des corps qu'il faut faire réagir. Sur la tubulure, on adapte un bouchon percé de deux trous, dont le premier laisse passage à un tube en S qui sert à amener l'acide chlorhydrique nécessaire à la réaction et dont le second B est traversé par un tube de dégagement doublement recourbé à angle droit (fig. 267), qui amène le gaz dans un flacon laveur *C*, contenant de l'eau distillée pour le laver (voir n° 729). A ce flacon est adapté le tube de dégagement T, dont l'extrémité plonge dans l'eau d'une cuve pneumatique.

Les morceaux de zinc sont introduits dans le ballon et recouverts d'un léger volume d'eau. La réaction se produit d'abord à la température ordinaire, dès que l'on verse par le tube en S l'acide chlorhydrique nécessaire, mais elle se complète par l'application d'une douce chaleur. On ajoute de l'acide chlorhydrique dès que la réaction semble se ralentir et ce, jusqu'à disparition complète du zinc. Nous rappelons nos observations précédentes quant à la pureté du gaz.

755. — *Traitement du résidu.* — Le liquide que contient le

Planche 31.



C.R

Page. 214

ballon est une dissolution de chlorure zincique avec excès d'acide chlorhydrique.

On évapore cette dissolution à siccité dans une capsule de porcelaine. On traite le résidu obtenu par de l'eau distillée chaude, et, après filtration, on fait évaporer à nouveau la dissolution claire qui donne une masse saline incristallisable qu'on dessèche à 100 degrés.

Expériences.

Les préparations qui précèdent fournissent des quantités de gaz qui nous permettent de vérifier les propriétés de l'hydrogène en effectuant les quelques expériences qui vont suivre.

756. — L'extrême légèreté de l'hydrogène entr'autres, peut être mise en évidence de diverses manières.

1° Une éprouvette bien remplie d'hydrogène et posée sur la table de la cuve, peut être soulevée verticalement (fig. 268), l'ouverture étant tournée vers le bas, sans que le gaz s'échappe rapidement. On constate ce fait en approchant de l'orifice de la cloche un corps enflammé ; le gaz brûle avec une flamme pâle, après avoir donné lieu à une légère déflagration.

757.— 2° On choisit deux cloches de même capacité et dont les orifices se joignent le mieux possible (fig. 269). Celle qui renferme l'hydrogène est posée d'abord au-dessus de la seconde qui ne contient que de l'air atmosphérique. Les orifices étant bien maintenus l'un contre l'autre, l'opérateur retourne le tout ; l'hydrogène, en vertu de sa légèreté, monte dans la cloche supérieure et déplace l'air qui vient remplir la cloche inférieure. Après quelques instants, on enlève celle-ci et on approche un corps enflammé de l'autre ; le gaz brûle comme précédemment.

758. — 3° On remplit d'hydrogène une vessie armée d'un robinet à douille, comme cela a été dit au n° 708 ; on ferme le robinet après ce remplissage et on adapte dans la douille, un bouchon percé d'un tube effilé (fig. 270). En pressant la vessie, le robinet étant ouvert, et le tube introduit dans de l'eau de savon, on gonfle des bulles de savon qui, au lieu de tomber, s'élèvent dans l'atmosphère et s'enflamment dès qu'on en approche un corps enflammé.

759. — On constate que la combustion de l'hydrogène produit de l'eau de la manière suivante :

4° On introduit dans un petit flacon bien sec (fig. 271), deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène qu'on reçoit sur la cuve à mercure; le flacon est ensuite enveloppé d'un linge dans lequel on l'enserre fortement en ne laissant dépasser que le goulot. En débouchant celui-ci et lui présentant une bougie enflammée, il se produit une détonation énergique par suite de la combinaison des deux gaz et l'on trouve dans le flacon de la vapeur d'eau condensée.

Si la proportion des volumes gazeux n'est pas observée, la portion excédante du gaz inutile à la réaction reste dans le flacon et la détonation devient moins énergique.

760. — 5° On démontre encore cette production d'eau d'une manière plus aisée, en dégageant par le procédé ordinaire de l'hydrogène qu'on dessèche en le faisant passer dans un tube A, contenant du chlorure de calcium fondu (fig. 272). Un tube effilé *B* amène le gaz sous forme d'un filet qu'on enflamme lorsque l'appareil a fonctionné déjà depuis quelque temps et qu'il a pu se purger d'air. Il faut envelopper le flacon dans un linge, au moment de l'inflammation du jet d'hydrogène, pour éviter, en cas d'explosion, les projections dangereuses des morceaux de l'appareil.

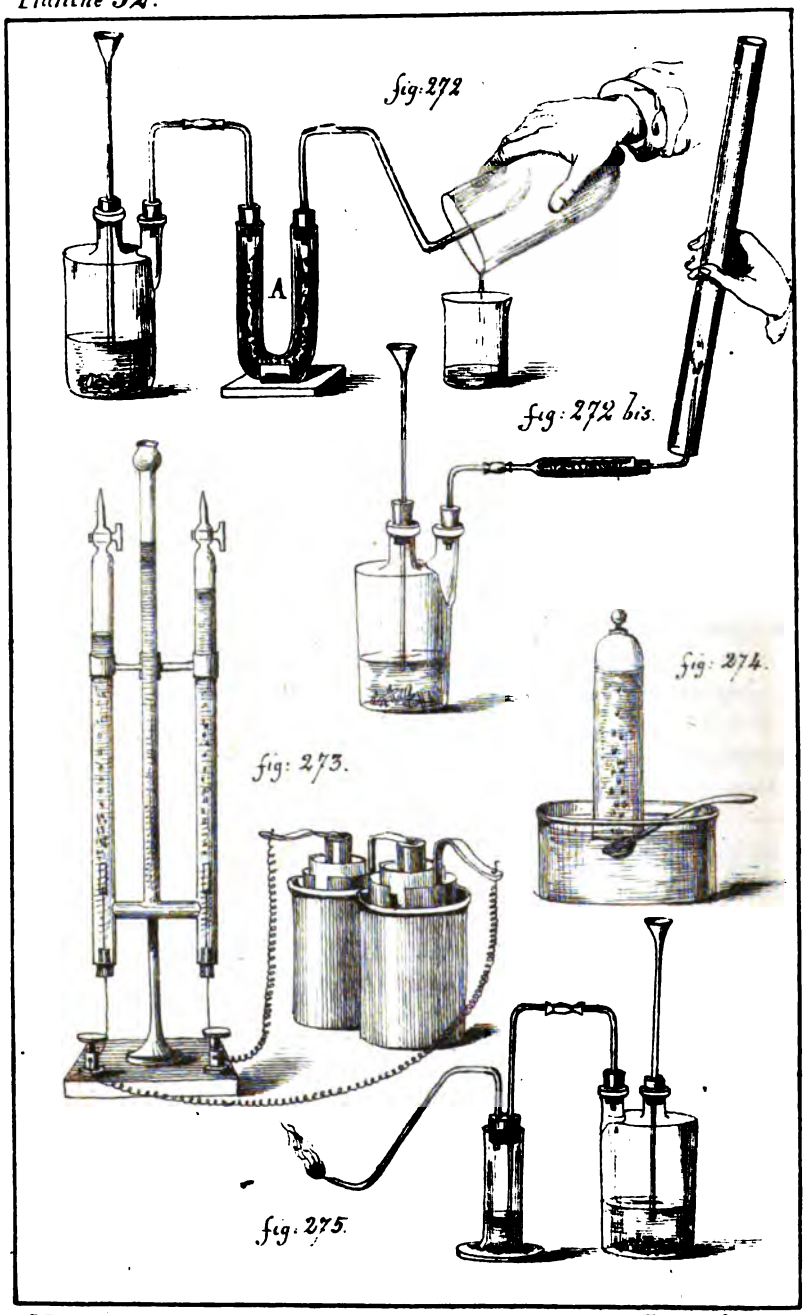
On enveloppe alors le jet d'hydrogène d'une cloche bien desséchée, sur les parois de laquelle on ne tarde pas à voir ruisseler des gouttelettes d'eau.

761. — 6° Si, au lieu de la cloche, on se sert d'un long tube de verre à fort diamètre ouvert aux deux bouts dans lequel on engage la flamme de l'hydrogène, on voit que celle-ci se rétrécit, s'anime bientôt d'un mouvement vibratoire et on entend un son rauque qui a fait donner à cet appareil le nom d'*harmonica chimique*.

762. — En raison de sa légèreté, l'hydrogène jouit d'une propriété spéciale de diffusibilité qui lui permet de traverser facilement les membranes végétales et animales ainsi que les plaques poreuses même imperméables à l'eau.

7° On se rend compte de cette propriété, en plaçant une petite balle de caoutchouc mince, pleine d'air, sous une cloche remplie

Planche 32.



d'hydrogène. On a, au préalable, entouré la balle d'une ficelle qui ne la comprime que très légèrement. Après 24 heures, l'augmentation de volume est telle que, des deux côtés de la ficelle, le caoutchouc a formé deux vrais hémisphères qui finiraient par éclater si on ne les enlevait à temps.

763. — On démontre, par la séparation de ses éléments au moyen de la pile électrique, que l'eau est composée de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.

8° A cet effet, on introduit de l'eau légèrement acidulée d'acide sulfurique dans un appareil nommé *voltamètre* (fig. 273). On le remplit entièrement puis on ferme les deux robinets A et B et on fait communiquer les deux conducteurs des deux tubes avec les rhéophores d'une pile formée de quatre ou de six éléments; dès que le courant électrique est établi, on voit les deux conducteurs de platine dégager de nombreuses bulles gazeuses, qui se rendent dans leur tube réciproque. Au pôle négatif se trouve l'hydrogène, tandis que l'oxygène est au pôle positif et y occupe un volume qui n'est que la moitié du volume occupé par l'hydrogène.

764. — Certains métaux jouissent de la propriété de décomposer l'eau en produisant de l'hydrogène à la température ordinaire, sans aucun intermédiaire. Tels sont le potassium et le sodium.

L'expérience suivante permet de le démontrer :

Sous une éprouvette, remplie d'eau, on introduit un morceau de sodium ou de potassium emprisonné dans une petite pince creuse en toile métallique (fig. 274) que l'opérateur maintient sous l'eau pendant la réaction.

Si le morceau de sodium ou de potassium a été bien desséché dans du papier Joseph, la décomposition est rapide; l'eau abandonne de l'oxygène qui se combine au métal pour donner lieu à un oxyde de potassium ou de sodium soluble, tandis que l'hydrogène correspondant remplit l'éprouvette.

On enflamme le gaz obtenu pour démontrer que c'est bien de l'hydrogène, puis on vérifie l'alcalinité de l'eau qui a dissout l'oxyde de potassium ou de sodium et qui ramène au bleu un morceau de papier de Tournesol rougi que l'on y trempe.

765. — L'hydrogène, brûlant avec une flamme pâle, peut, en passant dans des liquides riches en carbures hydriques, donner une flamme très éclairante, en raison du carbone qu'il entraîne et qui devient incandescent dans la flamme.

10° Il suffit, pour le démontrer, de faire passer l'hydrogène desséché au moyen de chlorure de calcium, dans un flacon renfermant de l'essence de térébenthine ou du pétrole (fig. 275), puis d'enflammer le jet amené à l'extrémité effilée du tube, en prenant toutefois les précautions que nous avons précédemment indiquées.

OXYGÈNE.

Densité rapportée à l'air	1,1056
Poids atomique (poids de 1 volume).	16
Poids de la molécule OO (poids de 2 volumes)	32
Poids d'un litre d'oxygène à 0° et à $0^m,76$ de pression	1,429 (1).

766. — L'oxygène est un gaz sans odeur, ni saveur, ni couleur. Jusqu'à ce jour il n'a pu être ni liquéfié, ni solidifié. Il est permanent, un litre d'air pesant à 0° et sous la pression $0^m,76$, 1 gr. 293, on trouvera qu'un litre d'oxygène pèse dans les mêmes conditions 1 gr. 293 × 1, 1056 = 1 gr. 429.

Il est très peu soluble dans l'eau et dans les autres liquides.

L'oxygène est un corps très comburant ; ainsi quand on brûle les corps dans l'oxygène, la combustion se fait avec beaucoup plus d'éclat que dans l'air. Les métalloïdes en brûlant dans l'oxygène donnent naissance à des acides ; les métaux ne donnent au contraire dans le même cas que des bases ou des oxydes.

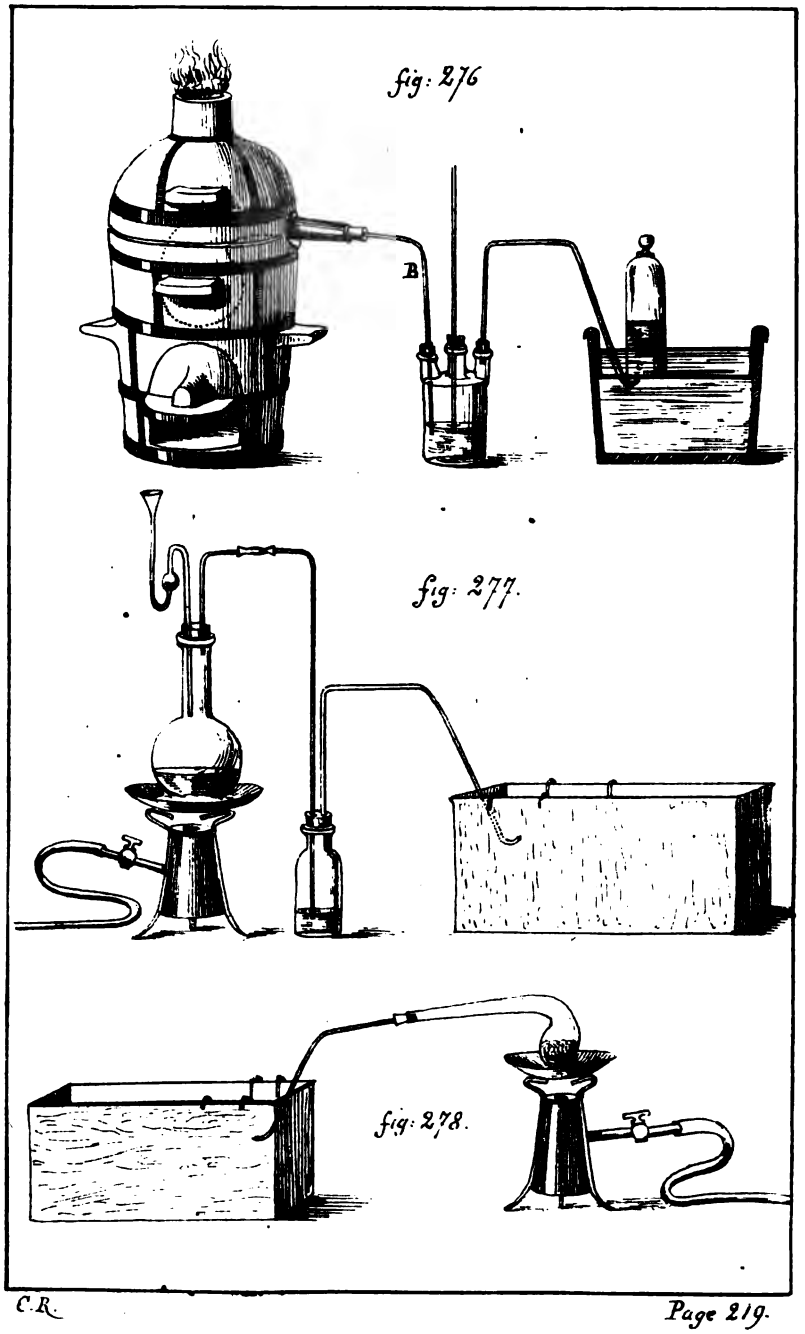
L'union des métalloïdes et des métaux avec l'oxygène, produit de la lumière et de la chaleur ; c'est ce que l'on nomme *combustion vive*.

La combustion a également lieu dans l'air, à cause de l'oxygène que celui-ci renferme ; mais elle produit moins de lumière et moins de chaleur à cause de l'azote auquel l'oxygène est mélangé et dont l'action atténue les effets. La combustion est plus lente parce que l'oxydation met plus de lenteur à se produire.

La respiration des animaux est un phénomène de *combustion lente*.

(1) Nous rectifions ici une erreur commise dans le tableau de la page 201.

Planche 33.



C.R.

L'oxygène est l'un des corps les plus répandus dans la nature, il forme le $\frac{1}{5}$ du volume de l'air, les $\frac{8}{9}$ du poids de l'eau et environ le $\frac{1}{3}$ de la croûte terrestre.

On le retire de composés oxygénés qui peuvent céder, dans certaines conditions tout ou partie de leur oxygène.

Première préparation.

767. — On peut obtenir l'oxygène en calcinant à une haute température du peroxyde de manganèse finement broyé. La formule de la réaction est la suivante :

$$3\,Mn\,O^2 = Mn^3O^4 + O^2\uparrow.$$

L'appareil se compose d'une cornue de grès (fig. 276), dans laquelle on introduit le peroxyde de manganèse jusqu'aux deux tiers de sa capacité. Elle est chauffée dans un fourneau à réverbère cylindrique, (voir n° 279) sur la grille duquel elle vient se poser, et pour obtenir la haute température qui est nécessaire à la calcination, on fait le feu avec un mélange de coke et de charbon de bois. Au col de la cornue est adapté un tube B dont la branche recourbée plonge dans un flacon laveur contenant une dissolution de soude ou de potasse caustique, destinée à retenir l'anhydride carbonique qui se dégage des carbonates naturels que renferme d'habitude le peroxyde de manganèse employé, et qui se décomposent par la chaleur. En outre, pour empêcher que le refroidissement éventuel de l'appareil amène une absorption, on se sert d'un flacon laveur, à trois tubulures afin de ménager le tube de sûreté nécessaire pour la rentrée de l'air (voir n° 730). Le tube abducteur se rend sur la cuve à eau comme d'habitude.

Le dégagement de gaz commence dès que la cornue arrive au rouge; on en laisse échapper les premières portions parce qu'elles renferment l'air qui était dans l'appareil, et on ne recueille complétement l'oxygène que quand il rallume facilement un morceau de bois présentant quelques points en ignition. L'opérateur a soin de veiller à l'entretien du feu qu'il doit maintenir tant que le dégagement continue.

Le peroxyde de manganèse perd le tiers de l'oxygène qu'il contenait.

768. *Traitement du résidu.* — Il ne reste dans la cornue qu'un oxyde brun-rougeâtre de manganèse qui n'a aucun usage particulier dans le laboratoire et qu'il suffit d'enmagasiner sans préparation aucune.

Deuxième préparation.

769. — Le bioxyde de manganèse étant peu apte à s'unir aux acides ou aux bases, mais pouvant fournir sous l'influence de la chaleur et d'un acide, un protoxyde d'une grande affinité pour les acides, il s'en suit qu'on peut obtenir l'oxygène, en chauffant le bioxyde de manganèse en présence de l'acide sulfurique concentré. Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$MnO^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + H^2O + O^{\uparrow}.$$

L'appareil se compose d'un ballon en verre contenant la quantité de peroxyde de manganèse nécessaire à la réaction. On adapte à ce ballon (fig. 277) un bouchon percé de deux trous, et portant un tube en S par lequel on introduit l'acide sulfurique, puis un tube abducteur qui amène le gaz dégagé par la réaction, dans un flacon laveur, où l'on introduit une solution de soude ou de potasse caustique. Les carbonates naturels qui accompagnent le bioxyde de manganèse, perdent leur anhydride carbonique sous l'influence de l'acide sulfurique, et ce gaz, en se dégageant en même temps que l'oxygène, se fixe sur la solution de soude ou de potasse caustique pour donner lieu à du carbonate sodique ou potassique qui reste en dissolution, tandis que l'oxygène vient se rendre seul, sur la cuve à eau, par le tube de dégagement. On le recueille dans des éprouvettes d'abord, puis dans des cloches.

La quantité d'oxygène que l'on obtient par ce procédé est exactement la moitié de celle que contient le peroxyde de manganèse employé.

770. — *Traitement du résidu.* — Le sulfate manganeux qui s'est formé est en dissolution dans l'eau qu'a produite la réaction. On évapore le liquide du ballon jusqu'à siccité; ce qui permet de chasser l'excès d'acide sulfurique que l'opérateur a vraisemblablement versé. Le résidu est traité par de l'eau chaude puis filtré de manière à obtenir une dissolution claire et neutre de sulfate manganeux. Après quoi, cette dissolution est évaporée puis mise

à cristalliser. Le sulfate manganeux pur cristallise en prismes parfois légèrement rosés.

Troisième préparation.

771.—On peut obtenir l'oxygène en chauffant dans une cornue de verre de Bohême, pourvue d'un tube de dégagement (fig. 278), du chlorate potassique soit seul, soit mélangé à une petite quantité d'oxyde de cuivre, ce qui est préférable.

La formule de la réaction est la suivante :

$$KClO^3 = KCl + O^3\uparrow.$$

La chaleur commence par fondre le chlorate en un liquide limpide qui ne tarde pas à se troubler à cause du dégagement gazeux qui se produit. Le liquide devient bientôt sirupeux, puis il s'épaissit tout à coup ; et le dégagement d'oxygène se ralentit. Ce n'est pas cependant que tout le gaz se soit dégagé ; mais il s'est formé dans cette première phase de l'opération un perchlorate ainsi que l'indique la formule ci-dessous :

$$2\,KClO^3 = KCl + KClO^4 + O^2.$$

En continuant l'action de la chaleur, on oblige ce dernier à se décomposer, et la formule suivante nous démontre que le dégagement d'oxygène est alors complet :

$$KCl + KClO^4 + O^2 = 2\,KCl + 3\,O^2\uparrow.$$

Le résidu n'est plus que du chlorure potassique qu'on peut dissoudre dans de l'eau chaude et faire cristalliser en cubes, par les procédés ordinaires.

772. — *Remarque.* — L'action de l'oxyde de cuivre ajouté au chlorate de potasse dont il facilite la décomposition, reste entièrement inexpliquée.

On peut remplacer l'oxyde de cuivre par l'oxyde rouge de manganèse que l'on a obtenu comme résidu de la calcination au peroxyde de manganèse dans la préparation n° 767.

Quatrième préparation.

773. On obtient encore l'oxygène en décomposant par l'acide sulfurique et la chaleur, le bi-chromate potassique.

La formule de la réaction est la suivante :

$$2K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 = 2Cr^2SO^4 + 2K^2SO^4 + 4H^2O + 5\,O\uparrow.$$

La décomposition du bi-chromate potassique donne pour résidus du sulfate de potasse et du sulfate de chrôme solubles dans l'eau et de l'oxygène qui se dégage.

L'appareil (fig. 279) se compose d'un ballon où l'on a introduit le bichromate potassique. Il est armé d'un tube en S par lequel on verse l'acide sulfurique, et d'un flacon laveur contenant de l'eau distillée. Le gaz produit est reçu sur la cuve à eau.

774.— *Traitement de résidu.*— Ce résidu n'est pas simplement un mélange de sulfate potassique et de sulfate chromique; sans cela il suffirait de l'évaporer à peu près à sec dans une capsule de porcelaine, de reprendre le produit de l'évaporation par de l'alcool qui dissout facilement le sulfate de chrôme vert, en laissant le sulfate potassique indissous, et l'on arriverait à les séparer presqu'entièrement. Mais l'alcool ne dissout qu'une quantité minime du sel en question. Aussi est-il démontré, que celui-ci est un véritable alun de chrôme, c'est-à-dire un sulfate double ayant la composition et la forme cristalline des aluns ordinaires.

La reprise par l'eau, et la cristallisation sont donc les seules opérations à faire subir au résidu obtenu.

Expériences.

775.— 1° Nous avons annoncé que l'oxygène est un corps très comburant, c'est-à-dire qui rallume aisément les corps en combustion.

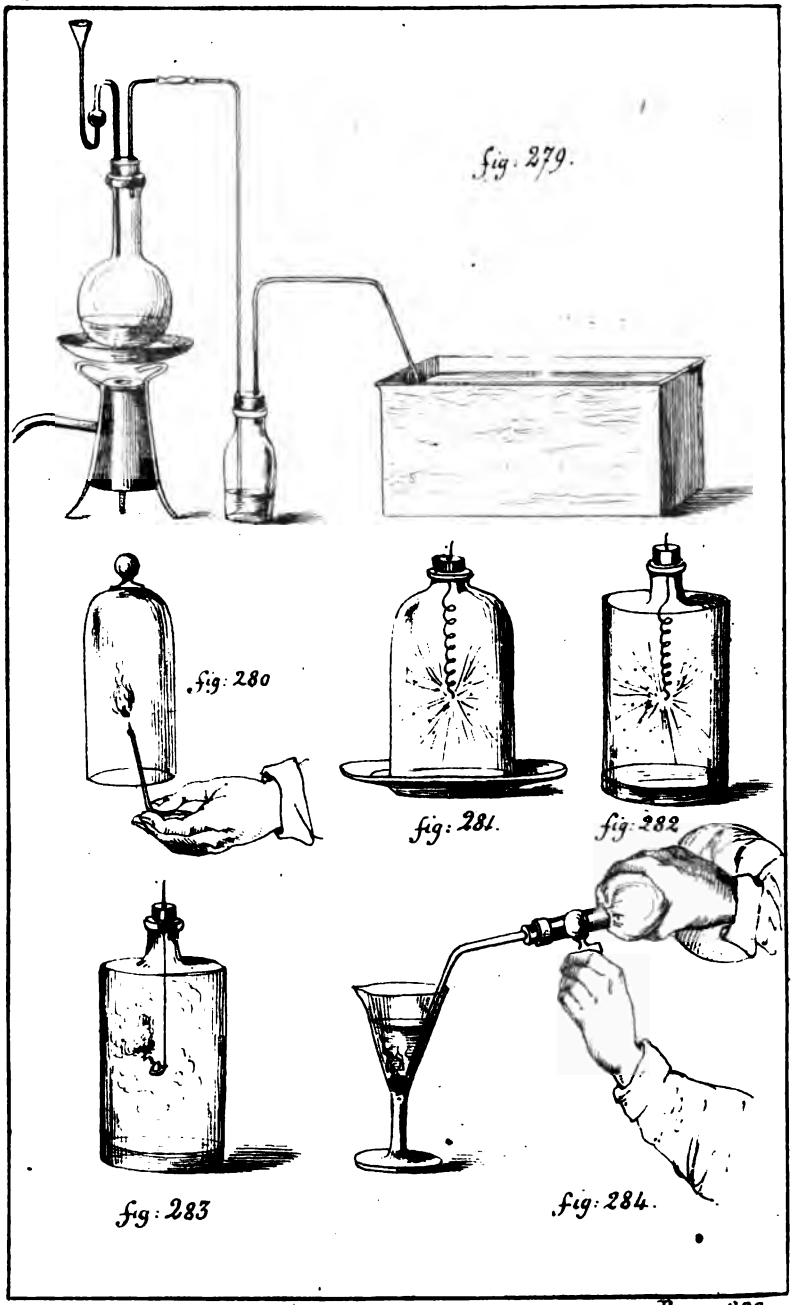
Il suffit pour le démontrer, de plonger dans une éprouvette pleine d'oxygène (fig. 280), une bougie présentant encore quelques points en ignition, celle-ci se rallumera avec une vive intensité.

Cette propriété développée avec l'intensité que nous signalons, est caractéristique pour l'oxygène.

776. — 2° On la démontre d'une manière plus frappante par la combustion d'un morceau de fil de fer.

Dans une cloche tubulée (fig. 281) d'assez forte capacité, remplie d'oxygène et posée sur une assiette remplie d'eau, on introduit par la tubulure, une spirale en fil de fer dont l'extrémité inférieure est armée d'un morceau d'amadou allumé, tandis que l'extrémité supérieure est enfoncée dans un bouchon de liége qui ferme incomplétement la tubulure de la cloche.

Planche 34.



C.R.

Dès que l'amadou est consumé, le fil de fer brûle avec une lumière très intense, et de nombreuses étincelles se détachent et tombent en formant des gouttelettes d'oxyde de fer magnétique en fusion qui se recueillent au fond de l'assiette.

Si l'on fait cette expérience dans un flacon au lieu d'une cloche tubulée, il faut avoir soin d'y introduire un peu d'eau pour empêcher l'oxyde en fusion de s'incruster dans le verre et de provoquer le bris du flacon (fig. 282).

777. — 3° Dans une cloche d'oxygène analogue à la précédente, on introduit au moyen d'une petite cuiller de cuivre fixée au bouchon (fig. 283), un petit morceau de phosphore qu'on enflamme au moment même de son introduction. Le phosphore brûle avec une flamme tellement éblouissante que l'œil a peine à en supporter l'éclat. Il se produit en même temps d'épaisses vapeurs blanches d'acide phosphorique qui finissent par se condenser dans l'eau de la cloche.

778. — 4° Même expérience en substituant au morceau de phosphore un morceau de soufre que l'on enflamme. Il y a production d'anhydride sulfureux.

779. — 5° Même expérience en substituant au morceau de phosphore un morceau de charbon de bois présentant un point en ignition, Il y a alors production d'anhydride carbonique.

780. — 6° La combustion de certains corps par l'oxygène peut même avoir lieu dans l'eau. (fig 284.)

Plaçons dans un verre à pied rempli d'eau chaude un morceau de phosphore (fig. 285) celui-ci fondra ; si nous dirigeons, au moyen d'une vessie remplie de gaz et armée d'un tube effilé, un jet d'oxygène sur le phosphore plongé dans l'eau, celui-ci s'enflammera et brûlera en donnant une vive lueur, et en produisant de l'anhydride phosphorique qui se dissoudra dans l'eau.

781. — De ces propriétés que possèdent certains corps de s'unir à l'oxygène en donnant naissance à des acides, est dérivé son nom qui signifie corps qui engendre les acides (de deux mots grecs οξυς, acide, et γεννάω, j'engendre).

Mais il faut reconnaître que ce nom est mal appliqué, car l'oxygène peut produire des bases et des corps neutres aussi bien que des acides.

C'est ainsi que le sodium, que le potassium, que le magnésium

fourniront, les deux premiers, deux bases énergiques, la soude et la potasse bleuissant le papier rouge de tournesol; le troisième, une base presqu'indifférente, l'oxyde de magnésium qui n'agira pas plus sur le tournesol bleu que sur le tournesol rouge.

EAU.

Densité de vapeur rapportée à l'air.	0,623
» rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume)	9
Poids de la molécule, (poids de 2 volumes) . . .	18
Poids d'un litre de vapeur d'eau à 0° et à 0,76 . .	0,801

782. — L'eau résulte de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène; c'est donc un protoxyde d'hydrogène, formé exactement de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, ou en poids de une partie d'hydrogène pour 8 d'oxygène.

L'expérience n° 763 que nous avons relatée au sujet de la préparation de l'hydrogène par l'électrolise de l'eau, démontre qu'il en est ainsi.

Quand elle est pure, l'eau n'a ni saveur, ni odeur, ni couleur, Elle passe de l'état liquide à l'état solide pour donner la glace sous l'influence du froid.

La densité de la glace est 0,93

L'eau ne se rencontre pas à l'état de pureté dans la nature. Par son séjour ou son passage sur la surface du globe, elle entraîne en solution diverses matières solides que celui-ci lui cède, de même qu'elle dissout en traversant l'atmosphère certains gaz ou vapeurs qui y sont suspendus.

Ces faits expliquent la grande variation qu'offre la composition des eaux suivant les localités où on les recueille.

On les divise cependant en *eaux météoriques* et en *eaux telluriques*. Les premières sont celles qui dérivent de la condensation des vapeurs aqueuses que contient l'atmosphère et qui constituent les pluies ; les secondes ayant imprégné le sol, lui ont emprunté des matières salines dont les propriétés chimiques, par leur action sur l'économie animale, peuvent en permettre ou en prohiber l'emploi pour les usages domestiques.

Les eaux météoriques sont dès lors plus généralement pures que les eaux telluriques. Elles dissolvent très bien le savon, tandis que ces dernières ne le dissolvent qu'incomplétement, en donnant lieu à un précipité blanc floconneux.

On débarrasse l'eau des substances gazeuses ou solides qu'elle peut contenir, par la distillation qui consiste à faire entrer l'eau en vapeur et à recueillir cette dernière lorsqu'elle est condensée.

La distillation se fait de plusieurs manières. Pour obtenir de grandes quantités d'eau distillée, on fait usage de l'alambic que nous avons décrit aux nos 6[illegible] et suivants.

Mais comme ces appareils sont faits en cuivre étamé on ne peut rien voir des phénomènes physiques qui accompagnent la distillation. Aussi utilise-t-on souvent dans les laboratoires les cornues de verre comme nous l'avons dit au n° 633.

783. — Nous ne reviendrons pas sur les détails que nous avons donnés concernant les appareils qui servent 1° à la *première préparation* ou *distillation au moyen de l'alambic*, ou 2° à la *seconde préparation ou distillation au moyen de la cornue.*

Nous dirons seulement qu'il faut toujours rejeter les premières portions d'eau distillée, de même que les dernières, parce que l'eau peut contenir des matières volatiles qui se dégagent tantôt au commencement, tantôt à la fin de la distillation.

Les eaux contiennent souvent des chlorures de magnésium et de calcium. Ceux-ci, à mesure que l'eau s'évapore, peuvent se déposer sur les parois de l'alambic ou de la cornue, et se décomposer par l'action de la chaleur, en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique qui se rend dans le récipient.

L'addition d'un morceau de potasse caustique dans l'alambic ou dans la cornue, amène la formation de chlorure de potassium et d'oxyde magnésique qui ne troublent plus la distillation.

Si l'eau renferme des matières organiques, la distillation provoque quelquefois la production d'un peu d'ammoniaque.

Cet alcali est ordinairement expulsé avec le premier dixième de l'eau qui a distillé. On reconnaît sa présence au moyen d'un morceau de papier rouge de tournesol qui vire au bleu quand on le plonge dans la vapeur qui se condense.

Le cuivre étamé qui a servi à la construction de l'alambic, est souvent soudé avec un peu de plomb dont la présence peut altérer

l'eau distillée. Une addition d'hydrogène sulfuré donnera dans ce cas à l'eau, une teinte brune due à la formation de sulfure de plomb.

Mais ce sont surtout les sels calciques qui sont le plus fréquemment dissous par les eaux. On y rencontre le carbonate et le sulfate, en quantités assez considérables, le chlorure, l'azotate et le phosphate en proportions beaucoup moindres. — Ces eaux ne parviennent à dissoudre le savon, qu'en produisant un précipité floconneux plus ou moins considérable.

Le carbonate calcique ne peut se dissoudre que par l'excès d'acide carbonique que l'eau peut dissoudre. Il existe donc à l'état de bi-carbonate calcique.

Dès qu'une eau bicarbonatée est soumise à l'ébullition, elle perd une partie de son acide carbonique; la décomposition du bicarbonate calcique amène donc la formation d'un carbonate neutre insoluble qui se précipite et trouble ainsi la limpidité primitive de l'eau.

Le sulfate calcique existe en dissolution dans beaucoup d'eaux Une forte proportion de ce sel les rend *séléniteuses* et impropres aux usages domestiques. Elles ne se troublent point par l'ébullition et ne peuvent dissoudre le savon qu'en formant un précipité floconneux abondant.

La proportion de sels calcaires que peut contenir une eau potable, ne doit pas dépasser 5 à 6 décigrammes par litre.

784. — Après distillation, il faut s'assurer des caractères que présente l'eau que l'on a obtenue; voici quelles sont les conditions auxquelles elle doit répondre :

1° Elle doit rester indifférente aux réactifs colorés, c'est-à-dire ni rougir, ni bleuir la teinture ou le papier de tournesol.

2° Ne laisser aucun résidu quand on l'évapore dans une capsule de platine.

3° Ne donner aucun précipité par une addition de *sulfhydrate d'ammoniaque* qui accuse la présence des métaux, cuivre, plomb, etc.

4° Ne pas se troubler par une addition *d'eau de chaux* qui dévoile la présence de l'acide carbonique ou des bicarbonates.

5° Ne produire aucun précipité par une addition *d'oxalate ammonique* qui accuse la présence de la chaux et des matières calcaires.

6° Ne pas se troubler quand, après lui avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, on y verse du *chlorure de baryum*, qui dénote la présence d'acide sulfurique ou de sulfates.

7° Ne donner aucun trouble quand, après une addition d'acide nitrique, on y verse du *nitrate d'argent* qui accuse l'existence de chlorures ou d'acide chlorhydrique.

8° Ne produire aucun trouble quand on la chauffe après lui avoir ajouté du *chlorure d'or*, dont la réduction accuse l'existence de matières organiques.

9° Enfin, ne point se décolorer quand on la chauffe avec un peu d'une solution au millième de *permanganate de potassium* dont la belle couleur disparaît par la réduction en sel manganeux qu'amène la présence de matières organiques.

OZONE — Densité 1,658.

785. — Suivant M. Würtz, l'ozone ne serait qu'une variété d'oxygène d'une activité spéciale et d'une constitution moléculaire particulière. Il se signale par une odeur très forte qui est celle que répand une machine électrique en activité. C'est de cette propriété que son nom a été tiré (ὄζω, je sens). Les recherches les plus récentes tendent à prouver que l'ozone est un oxyde d'oxygène, représentant ce gaz combiné à lui-même et dans un état de condensation tel qu'une molécule d'ozone, occupant deux volumes, c'est-à-dire un volume égal à celui de deux atômes d'oxygène ordinaire O^2, contient 3 atômes O^3.

L'ozone est vraisemblablement incolore. Concentré, il doit être respiré avec précaution parce qu'il provoque aisément une inflammation des muqueuses. Il a la saveur du homard ; est très soluble dans l'eau ; celle-ci en absorbe 3 à 5 centimètres cubes par litre. L'ozone est un oxydant énergique.

Première préparation.

786. — L'ozone peut s'obtenir par la décomposition du bioxyde barytique au moyen de l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate barytique et de l'oxygène chargé d'une petite quantité d'ozône.

$$H^2SO^4 + BaO^2 = BaSO^4 + H^2O + O.$$

L'opération doit être faite avec prudence, la réaction entre

l'acide sulfurique et le bioxyde de baryum étant très énergique.

L'appareil se compose d'un récipient à col court (voir n° 625) dans lequel on introduit l'acide sulfurique nécessaire à la réaction (fig. 285). A la tubulure latérale (*a*) est fixé un tube de dégagement de Welter (N° 718) qui permet de recevoir le gaz sur la cuve à eau.

Au col on adapte un tube assez large qui est mis en communication, au moyen d'un tube de caoutchouc entièrement à l'abri des vapeurs de la réaction, avec une petite cornue contenant le bioxyde de baryum pulvérisé.

L'appareil ainsi disposé, il suffit de soulever légèrement la petite cornue pour faire tomber du bioxyde de baryum dans l'acide sulfurique et provoquer la réaction. Il faut veiller à ne faire tomber dans l'acide sulfurique que de légères additions de bioxyde de baryum, parce que la réaction est extrêmement vive et qu'une forte dose de réactif pourrait amener un accident.

L'oxygène ozoné est reçu dans des éprouvettes.

Dans le cas où le bioxyde aurait été récemment calciné, il faudrait aider la réaction par la chaleur.

Si au contraire il est légèrement hydraté, l'attaque est extrêmement violente et oblige parfois l'opérateur à plonger l'appareil dans l'eau froide.

Deuxième Préparation.

787. — En dehors des procédés de préparation, il existe beaucoup de modes de production de l'ozone. Ainsi, il est probable que toutes les combustions vives ou lentes sont accompagnées de la formation d'ozone, mais en quantité excessivement minime.

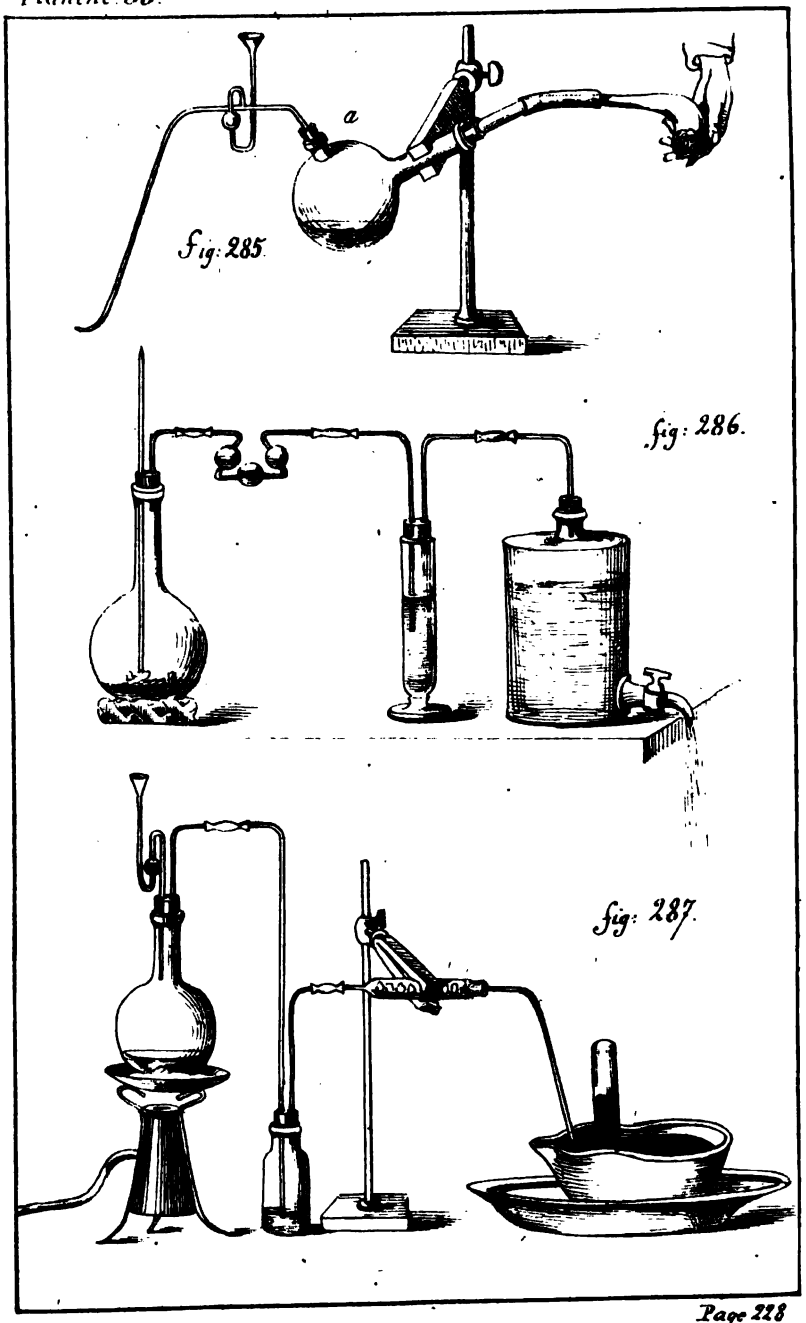
Le procédé suivant nous prouvera en effet que l'air qui a séjourné pendant quelque temps sur des bâtons de phosphore humides, offre l'odeur et les réactions de l'ozone.

Dans un ballon d'assez grande capacité, on introduit des bâtons de phosphore humectés d'eau distillée (fig. 286).

On adapte à ce ballon un tube effilé qui permet l'entrée de l'air qu'on y amène par un aspirateur, et une série de boules Liebig dans lesquelles on introduit une solution alcaline pour retenir toute trace d'acide phosphoreux.

Pour constater la présence de l'ozone, on adapte alors une

Planche 35.



C.R

éprouvette contenant un réactif ozononopique, que le gaz est forcé de traverser. Enfin tout l'appareil est relié à un flacon de forte capacité, rempli d'eau et portant un robinet à la partie inférieure.

Quand l'air a séjourné environ une ou deux heures dans le ballon, on ouvre le robinet du flacon d'écoulement. L'eau s'échappe et produit une rentrée d'air qui entraîne l'air ozoné contenu dans le ballon et le force à traverser la solution alcaline, puis le réactif ozônoscopique.

Celui-ci se compose d'une solution d'iodure potassique à laquelle on a ajouté un peu d'empois d'amidon. Le pouvoir oxydant de l'ozone déplace l'iode de la solution d'iodure, et l'iode mis en liberté se porte sur l'amidon et produit une coloration bleue très-intense.

On peut aussi faire usage de papier de tournesol rouge vineux imprégné par moitié seulement d'iodure de potassium.

La partie iodurée bleuit *seule*, et la portion rouge ne change pas dès l'abord, si c'est bien à l'ozone que l'on a à faire.

ACIDE SULFHYDRIQUE. H^2S.

Densité par rapport à l'air.	1,191
Densité par rapport à l'hydrogène (poids d'un volume)	17,018
Poids moléculaire (poids de 2 volumes.)	34,037
Poids d'un litre à 0° et à la pression 0,76	1gr.540

788. — L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, ayant une odeur fétide qui rappelle celle des œufs pourris et qui le caractérise tout particulièrement. Sa saveur est repoussante.

Un millionième de ce gaz suffit pour rendre l'air infect. — Il est très délétère, car $\frac{1}{1500}$ fait périr un oiseau, $\frac{1}{800}$ tue un chien et $\frac{1}{200}$ tue un cheval. Son antidote est le chlore.

Il est peu soluble dans l'eau qui n'en prend que 3 fois son volume environ; tandis que l'acool en dissout dix fois plus à 0°. — L'eau chargée de sel marin en dissout fort peu.

L'acide sulfhydrique est liquéfiable; sous une pression de 17 atmosphères il donne un liquide transparent d'une densité de 0,91 environ; à 85°,5 sous zéro, il se solidifie en une masse blanche cristalline.

Il rougit le tournesol en rouge vineux, brûle avec une flamme bleue en se transformant en eau et en acide sulfureux, si la quantité d'air est considérable, ou en déposant du soufre si celle-ci n'est pas suffisante. Il y a détonation quand on fait brûler du gaz sulfhydrique dans de l'oxygène.

L'oxygène ou l'air humide décompose l'acide sulfhydrique à la température ordinaire. Aussi faut-il employer de l'eau distillée bouillie pour en faire une dissolution, et conserver celle-ci dans des flacons noircis, à l'abri du contact de l'air et de la lumière.

Première préparation.

789. — On obtient l'acide sulfhydrique gazeux en traitant le sulfure d'antimoine réduit en poudre, par de l'acide chlorhydrique, et continuant la réaction sous l'influence d'une douce chaleur. La formule de la réaction est la suivante :

$$Sb^2S^3 + 6\,HCl = 2\,SbCl^3 + 3\,H^2S\uparrow.$$

L'appareil se compose (fig. 287) d'un ballon en verre dans lequel on introduit le sulfure d'antimoine. On lui adapte un tube en S pour amener l'acide chlorhydrique nécessaire à la réaction, et un flacon laveur pour retenir au passage le chlorure d'antimoine qui pourrait se volatiliser en même temps que le gaz. On adapte ensuite un tube renfermant du chlorure de calcium fondu, dans le but de dessécher entièrement l'hydrogène sulfuré qu'on recueille enfin sur la cuve à mercure.

790. — *Traitement du résidu.* — Après cessation de dégagement de gaz, on dépose le résidu dans une capsule de porcelaine et on évapore l'excès d'acide chlorhydrique jusqu'à obtention du sel. On traite ensuite ce dernier par de l'eau bouillante, on filtre la solution de chlorure d'antimoine et on la fait cristalliser.

Seconde préparation.

791. — On prépare l'acide sylfhydrique en dissolution aqueuse, en décomposant un sulfure métallique, le sulfure ferreux, par exemple, par de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau. La réaction s'opère à la température ordinaire. Les formules des réactions sont pour l'un et l'autre cas :

$$FeS + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2S\uparrow.$$

$$FeS + 2\,HCl = FeCl^2 + H^2S\uparrow.$$

L'appareil se compose d'un flacon de Woolf à deux tubulures (fig. 288), dans l'intérieur duquel on introduit le sulfure ferreux en morceaux, et de l'eau distillée jusqu'au premier tiers inférieur de la capacité du flacon. Un tube droit à entonnoir plonge légèrement dans l'eau et sert à amener l'acide nécessaire à la réaction. L'appareil est muni 1°, d'un flacon laveur contenant un peu d'eau distillée à laquelle on ajoute du chlorure sodique pour éviter que le gaz s'y dissolve par trop ; 2°, de deux flacons condenseurs à trois tubulures contenant, jusqu'à moitié de leur capacité, de l'eau distillée qu'on a fait bouillir pour en chasser complétement l'air; 3° enfin, d'un verre à pied contenant une solution étendue d'un sel de cuivre ou de plomb, pour retenir les dernières traces d'hydrogène sulfuré qui précipitent le sulfure du métal dissous.

792. — *Traitement des résidus.* — Le liquide tenant en dissolution le sulfate ferreux, est évaporé à siccité sous le manteau d'une cheminée, pour chasser l'excès d'acide sulfurique. La masse est ensuite reprise par l'eau et filtrée. La dissolution claire de sulfate ferreux est alors mise à cristalliser et l'on obtient de beaux prismes rhomboïdaux vert bleuâtres.

Quant à la dissolution de chlorure ferreux, on la recueille dans une capsule de porcelaine et on lui ajoute de l'acide nitrique jusqu'à ce que le liquide vire au rouge; on transforme ainsi le chlorure ferreux en chlorure ferrique. On évapore à siccité pour chasser l'excès des acides, puis on traite la masse par l'eau et on filtre. La dissolution claire, mise à cristalliser fournit de beaux cristaux rouges de chlorure ferrique.

Expériences.

793. — 1° Pour se convaincre que l'acide sulfhydrique est un gaz offrant une réaction acide, il suffit de poser un papier de Tournesol imbibé d'eau sous la cloche qui contient le gaz; il rougira promptement.

2° En introduisant dans une cloche de ce gaz une bougie allumée, on observe qu'elle s'y éteint rapidement. Un insecte, une mouche, par exemple, y périt presqu'aussitôt qu'elle y est introduite (fig. 289).

3° L'acide sulfhydrique brûle à l'air avec une flamme bleue

et dépose sur les parois de la cloche une légère couche de soufre. Il donne, en brûlant, de l'eau et de l'anhydride sulfureux.

4° Il est décomposable par le chlore. Il suffit, pour le démontrer, de remplir un flacon de chlore et un flacon d'acide sulfhydrique, puis de renverser le premier sur le second, en appliquant les deux ouvertures l'une contre l'autre. Il se forme un dépôt de soufre et de l'acide chlorhydrique qu'on peut dissoudre avec un peu d'eau distillée versée dans le flacon inférieur (fig. 290).

Le brôme et l'iode agissent de la même manière.

5° Un volume d'acide sulfhydrique et 1 $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène réunis dans un flacon qu'on enveloppe dans un linge, détonent dès qu'on approche de l'orifice une bougie allumée. La combinaison des deux gaz produit de l'eau et de l'acide sulfureux (fig. 291).

6° Les corps riches en oxygène décomposent l'acide sulfhyque. Si l'on verse quelques gouttes d'acide azotique monohydraté dans un flacon rempli d'hydrogène sulfuré sec, celui-ci s'enflamme immédiatement en donnant de l'eau, du soufre et de fortes vapeurs rouges d'acide hypoazotique (fig. 292).

PERSULFURE HYDRIQUE. H^2S^2.

Poids moléculaire 66,074 (?).

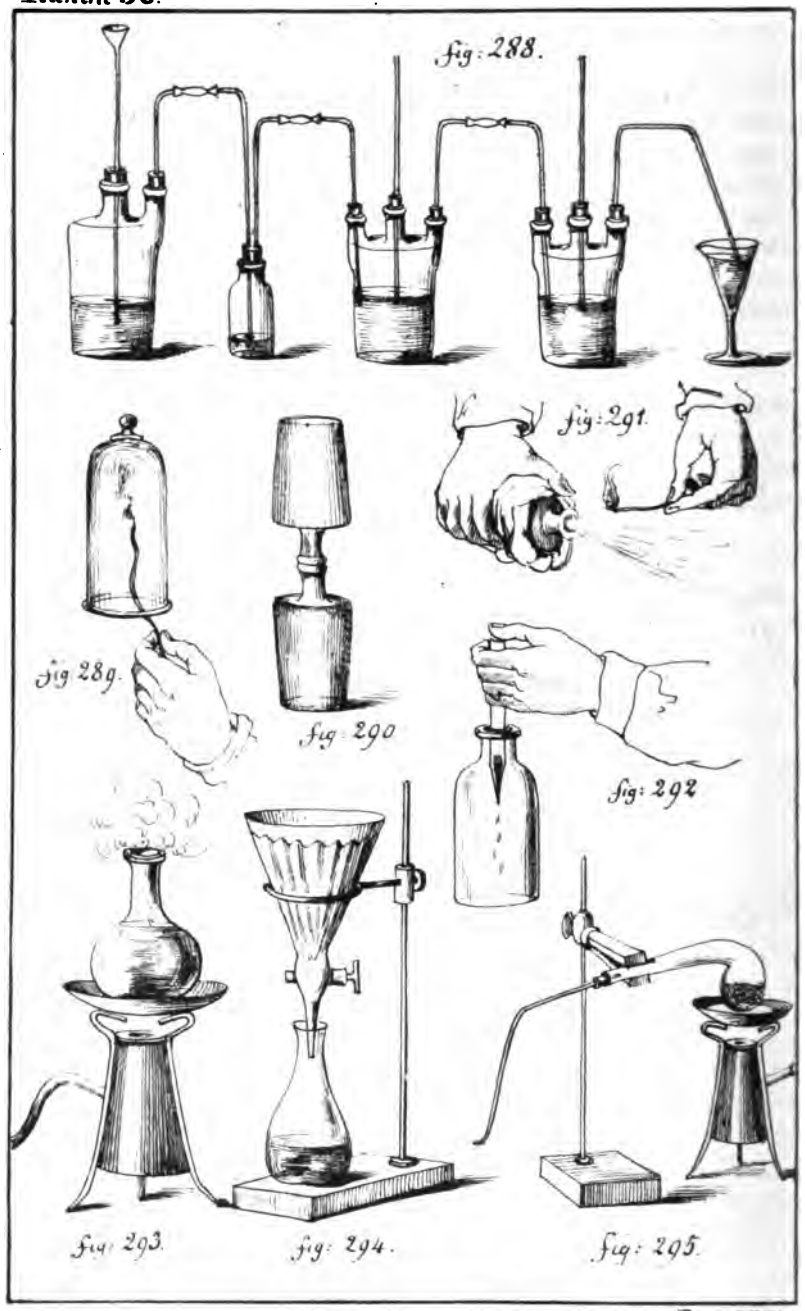
794. — Le persulfure hydrique est un liquide ayant l'aspect du savon liquéfié, de couleur jaunâtre, doué d'une odeur désagréable et irritante. Il blanchit la peau. Le temps et l'eau le détruisent rapidement.

A 60° ou 70°, il se décompose rapidement en gaz sulfhydrique et en soufre.

795. — *Préparation.* — On fait bouillir dans un matras contenant un demi litre d'eau, un mélange intime fait au préalable dans un mortier de porcelaine, de 50 grammes de souffre en canon pulvérisé et de 50 grammes de chaux éteinte (fig. 293).

Pendant l'ébullition, on a soin d'agiter le mélange, pour empêcher le dépôt du corps solide au fond du matras, et lorsque le liquide est devenu brun-rougeâtre, on le filtre.

Planche 36.



Il s'est formé du bisulfure ou du persulfure de calcium (CaS^2) Ce liquide est alors versé lentement et régulièrement dans de l'acide chlorhydrique pur que l'on a placé dans un entonnoir à robinet (fig. 294), et l'opérateur prend soin d'agiter constamment le mélange qui dépose après quelque temps au fond de l'entonnoir un liquide huileux, jaunâtre, dense, qui n'est autre que le persulfure hydrique. La formule de la réaction est la suivante :

$$CaS^2 + 2\,HCl = CaCl^2 + H^2S^2 \downarrow.$$

On le sépare en ouvrant le robinet, de manière à ne laisser passer que la partie jaune.

Le persulfure hydrique n'est utilisé que pour obtenir l'hydrogène sulfuré liquide, à cause de la facilité avec laquelle il se décompose.

ANHYDRIDE SULFUREUX. SO^2.

Densité rapportée à l'air.	2,234
Densitée rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).	32
Poids moléculaire (poids de 2 volumes)	64
Poids d'un litre de ce gaz à 0° et sous la pression 0,76	2,888

796. — L'acide sulfureux existe sous les trois états gazeux, liquide, ou solide. A l'état gazeux, l'anhydride sulfureux est incolore et doué d'une forte odeur qui provoque immédiatement la toux. Il a pour densité 2,234.

La liquéfaction s'opère à la pression ordinaire, sous une température de — 10 degrés. L'acide sulfureux a alors pour densité 1,45. Il bout à — 10 degrés et se solidifie à — 75 degrés. Son évaporation à l'air libre produit un froid très intense, ce qui peut s'observer en entourant une boule de verre pleine d'eau, d'un linge imbibé d'acide sulfureux dont l'évaporation amène la congélation. L'évaporation faite dans le vide produirait la congélation du mercure, et la température tomberait jusqu'à — 68 degrés, c'est-à-dire qu'à ce moment une partie de l'acide sulfureux se solidifierait en masse blanche cristalline.

L'anhydride sulfureux est très soluble dans l'eau. Celle-ci en dissout à + 15 degrés 50 °/₀ de son volume. Ainsi :

1 volume d'eau à	0°	en dissout	97.7	vol.
» »	10°	»	56.6	»

un volume d'eau à		15°	en dissout	50	vol.
»	»	20°	»	39.3	»
»	»	100°	»	0	»

Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool.

Il rougit le tournesol, puis le décolore. Il éteint les corps en combustion.

Première préparation.

797. — On obtient l'acide sulfureux à l'état d'anhydride en soumettant à l'action de la chaleur, un mélange intime de soufre et de peroxyde de manganèse, fait préalablement dans un mortier. La réaction s'exprime par la formule :

$$MnO^2 + 2\,S = MnS + SO^2\uparrow.$$

Le soufre s'oxyde au détriment du peroxyde de manganèse, et il ne reste pour résidu que du sulfure manganeux.

L'appareil se compose d'une petite cornue de verre dans laquelle on introduit le mélange solide avec les précautions signalées au n° 637. On lui adapte un tube de dégagement (fig. 295), et on recueille le gaz sur la cuve à mercure. Il faut veiller à n'employer que du peroxyde de manganèse purifié et bien exempt de carbonates naturels, sans quoi ceux-ci fourniraient de l'anhydride carbonique qui s'échapperait avec l'anhydride sulfureux.

Deuxième préparation.

798. — On obtient encore l'anhydride sulfureux par la réduction de l'acide sulfurique opérée à chaud à l'aide d'un métal.

Le métal généralement employé est le cuivre.

La formule de la réaction est la suivante :

$$Cu + 2\,H^2SO^4 = Cu\,SO^4 + 2\,H^2O + SO^2\uparrow.$$

Il ne se produit rien à froid ; mais quand l'acide sulfurique est bien chaud, il attaque le cuivre avec violence. Il faut diminuer l'action du feu pour rendre le dégagement de gaz moins rapide et conserver seulement une douce chaleur pour régulariser la production de l'anhydride sulfureux.

Nous supposerons qu'au lieu de le recevoir à l'état gazeux nous voulions l'obtenir en dissolution.

L'appareil se compose alors d'un ballon en verre (fig. 296), dans lequel on introduit des rognures de cuivre et de l'acide sulfu-

rique, puis on adapte un tube en *S* pour amener l'acide sulfurique nécessaire à la réaction, et un flacon laveur. Ce dernier ne contient qu'un peu d'eau distillée. On adapte ensuite deux flacons condenseurs à trois tubulures contenant de l'eau distillée bouillie jusqu'à moitié de leur capacité, et enfin un verre à pied contenant une solution de potasse caustique destinée à retenir les dernières traces de gaz qui échapperaient à l'action dissolvante de l'eau distillée.

Pour amener la solution à un haut degré de concentration, on fait plonger les deux flacons condenseurs dans un mélange réfrigérant qui amène l'eau à une température voisine de 0°. — (N° 631.)

Le dégagement de gaz cesse dès que tout le cuivre a disparu.

799. — *Traitement du résidu.* — Le résidu du ballon est déversé dans une capsule de porcelaine et évaporé jusqu'à siccité pour enlever l'excès d'acide sulfurique. La masse est alors reprise par l'eau distillée chaude qui dissout le sulfate cuivrique formé. Après filtration, on met la dissolution à cristalliser et on obtient de beaux parallélipipèdes doublement obliques d'un beau bleu.

Troisième préparation.

800. — On peut encore obtenir l'anhydride sulfureux par réduction de l'acide sulfurique au moyen du charbon. La formule de la réaction est la suivante :

$$C + 2\,H^2SO^4 = 2\,H^2O + CO^2\uparrow + 2\,SO^2\uparrow$$

L'appareil est identique au précédent si l'on veut obtenir une solution d'anhydride sulfureux. La présence de l'anhydride carbonique n'est pas une gêne parce que l'eau chargée d'acide sulfureux ne peut dissoudre qu'une faible portion de ce gaz.

Expériences.

801. — 1° L'anhydride sulfureux est un gaz acide et qui éteint les corps en combustion. On vérifie ce fait en plongeant sous une cloche d'anhydride sulfureux du papier bleu de tournesol humecté qui rougira, puis une bougie allumée qui s'éteindra aussitôt (fig. 297).

2° La densité de ce gaz est considérable. On le prouve en introduisant au fond d'une cloche renversée et pleine d'air, un mor-

ceau de bougie allumée. On prend ensuite une cloche d'anhydride sulfureux et on en verse doucement le contenu dans la première, comme s'il s'agissait d'un liquide. Le gaz s'écoule et éteint la flamme de la bougie (fig. 298).

3° Il se liquéfie facilement quand on l'amène dans un vase refroidi à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin. Il agit de même à la température ordinaire, mais sous une pression d'environ 2 atmosphères. Il donne alors des cubes incolores d'acide sulfureux cristallisé.

4° Il produit un froid considérable en se vaporisant.

Dans une capsule de porcelaine on place une petite quantité de mercure, et on la recouvre d'une couche assez épaisse d'anhydride sulfureux liquide. A l'aide d'un soufflet, on dirige un courant d'air sur la surface du liquide pour favoriser son évaporation.

Le mercure s'est congelé par le froid produit.

5° On congèle l'eau d'une manière analogue. On verse de l'anhydride sulfureux liquide dans un verre d'eau. Il s'y dissout partiellement et l'excès se vaporise subitement sous l'influence de la température produite par la dissolution. Cette vaporisation emprunte toute la chaleur à l'eau ; celle-ci subitement refroidie, se congèle sur le champ.

6° Il décolore plusieurs matières végétales et animales.

Un bouquet de violettes plongé dans de l'anhydride sulfureux blanchit au bout de quelques instants.

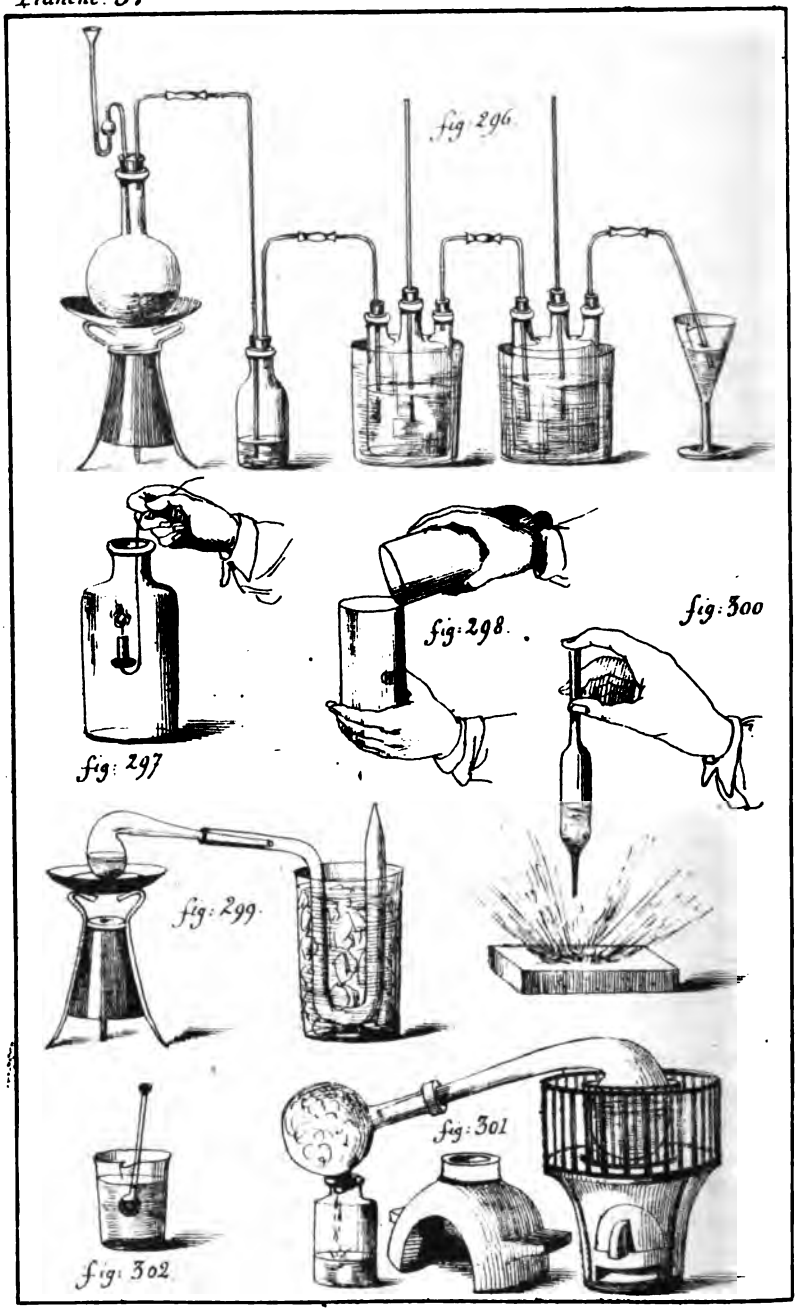
ANHYDRIDE SULFURIQUE. SO^3.

Densité.	1,97
Densité par rapport à l'hydrogène.	40,018
Poids moléculaire.	80,037

802. — L'anhydride sulfurique se présente sous forme de flocons blancs d'apparence fibreuse, ayant l'éclat soyeux et répandant à l'air d'épaisses vapeurs blanches dues à la condensation de l'humidité atmosphérique.

Il est fusible à 24°,5 et se transforme en un liquide incolore de 1,97 de densité. — Il rougit à peine le papier de tournesol sec. — Il le rougit fortement quand il est humecté.

Planche. 37



CR.

803. — *Préparation.* — Il s'obtient en chauffant doucement de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, et condensant les vapeurs sous l'action d'un froid assez énergique.

L'acide sulfurique de Nordhausen est un mélange d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique monohydraté. Or, le premier entre en ébullition à une chaleur très-faible de 30° à 35°, tandis que le second ne commence à distiller qu'à 327° ou 325°.

La formule de la réaction peut donc s'exprimer par

$$H^2S^2O^7 = H^2SO^4 + SO^3.$$

L'appareil se compose d'une petite cornue de verre dans laquelle on introduit l'acide sulfurique de Nordhausen (fig. 299).

Comme il faut éviter la moindre trace d'humidité ou d'acide dans le col de la cornue, on procède à l'introduction de cet acide en recourant à l'emploi d'un tube à entonnoir qu'on manœuvre comme nous l'avons exposé au n° 638.

Cela fait, on introduit à frottement le col de la cornue, dans un tube d'environ un centimètre de diamètre courbé en *U* et effilé à son extrémité supérieure. Le refroidissement est obtenu en plongeant ce tube dans un mélange réfrigérant formé de glace ou de neige et de sel marin.

On chauffe la cornue au bain de sable pour ne pas produire une chaleur trop intense. On ne tarde pas à voir s'attacher aux parois du tube des houppes blanches et soyeuses d'anhydride sulfurique.

Le résidu de l'opération est versé dans le flacon du laboratoire contenant l'acide sulfurique ordinaire dont il a d'ailleurs la composition.

Expériences.

804. — 1° L'anhydride sulfurique introduit dans l'eau produit un bruissement semblable à celui d'un fer rouge qu'on plonge dans ce liquide, et dégage une chaleur considérable avec production de vapeur d'eau.

Si l'on fait l'expérience d'une manière inverse en projetant de l'eau dans de l'anhydride sulfurique, la température peut atteindre le rouge et le vase se briser.

Son affinité pour l'eau est donc très-forte; il se transforme alors en acide sulfurique monohydraté.

$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4.$$

2° Mis en présence de l'oxyde de Baryum, il produit du sulfate de Baryum avec une vive incandescence. (Fig. 300.)

ACIDE SULFURIQUE. H^2SO^4.

Densité	1,843
Poids moléculaire . . .	98.

805. — L'acide sulfurique est un liquide incolore et inodore, d'une consistance légèrement sirupeuse, se solidifiant à — 34 degrés.

Il bout à + 325°. — L'acide le plus concentré marque 66° au pèse-acide Baumé.

Il est très avide d'eau et absorbe l'humidité de l'atmosphère en augmentant de 15 fois son volume.

Cette propriété est mise à profit pour dessécher les gaz qui n'ont pas d'action sur lui; on le nomme dans le commerce *huile de vitriol*.

Soumis à plusieurs congélations successives, après avoir eu soin de rejeter chaque fois les portions restées liquides, il donne une masse cristalline fusible à 10°, qui constitue l'acide sulfurique pur.

Il déshydrate et carbonise toutes les matières organiques, en formant de l'eau au détriment de leur hydrogène et de leur oxigène.

On ne prépare pas généralement cet acide dans les laboratoires.

On se contente de purifier par la distillation, l'acide sulfurique que fournit le commerce.

806. — *Purification de l'acide sulfurique*. — L'acide sulfurique que produit l'industrie renferme souvent jusque 3 p. °/₀ de matières étrangères qui sont du sulfate de plomb, des vapeurs nitreuses, et de l'acide arsénique.

On constate le sulfate de plomb, en étendant d'eau, une portion de l'acide sulfurique essayé. Ce sel se précipite.

La présence des vapeurs nitreuses se constate par l'addition d'un peu de sulfate ferreux réduit en poudre ; celui-ci devient rouge ou brun par l'oxydation que produisent ces vapeurs qui rendent le sel *ferrique*.

L'arsenic se dévoile en fesant usage de l'appareil de Marsh.

On purifie l'acide sulfurique par la distillation ; mais avant de procéder à celle-ci, il faut étendre l'acide à distiller de deux fois son volume d'eau et faire passer dans ce mélange un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'arsenic et le plomb. Une addition de sulfate d'ammoniaque détruit les vapeurs nitreuses en les transformant en azote et en protoxyde d'azote qui se dégagent.

Le liquide est alors introduit dans la cornue (fig. 301), et celle-ci posée dans la double grille dont nous avons parlé au n° 640.

L'opération est conduite comme nous l'avons indiquée, à ce chapitre.

Il faut avoir soin de rejeter les premières portions du liquide qui se condense, parce qu'elles renferment l'eau et l'hydrogène sulfuré.

Expériences.

807. — 1° L'avidité de l'acide sulfurique pour l'eau se manifeste de la façon suivante : on ajoute 4 parties d'acide sulfurique à une partie d'eau en opérant sur des quantités assez considérables. La température s'élève rapidement au-dessus de 100°, au point qu'il faut une certaine prudence dans la manière de faire l'opération (fig. 302). Un petit ballon contenant de l'éther ou de l'alcool, plongé dans le mélange, permet de voir le liquide entrer en ébullition.

2° Si on ajoute 4 parties d'acide sulfurique à une partie de neige, celle-ci se fond immédiatement, et l'on constate l'élévation notable de la température. La chaleur dégagée fait donc fondre la neige et échauffe encore le mélange devenu liquide jusqu'à près de 90 degrés. Mais si l'on ajoute 4 parties de neige à une partie d'acide sulfurique, la chaleur est complétement absorbée par la liquéfaction de la glace et on constate alors un abaissement de température de 16 à 20° sous zéro.

3° L'acide sulfurique carbonise les matières organiques et forme de l'eau au détriment de l'oxygène et de l'hydrogène qu'elles renferment. En effet lorsqu'on arrose un morceau de sucre avec de l'acide sulfurique, il se charbonne au bout de peu de temps ; l'hydrogène et l'oxygène qu'il renferme forment de l'eau et il ne reste plus qu'une matière charbonneuse comme résidu.

CHLORE.

Densité rapportée à l'air	2.448
Densité rapportée à l'hydrogène. .	35,5
Poids atomique (poids de 1 volume)	35,5
Poids de la molécule (poids de 2 vol.)	71

Un litre de ce gaz à 0° et à la pression 0.76 pèse 3gr.165.

809. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre dont le nom dérive du mot grec χλωρος (jaune vert). Il est doué d'une odeur irritante qui provoque la toux et les suffocations. Respiré en grande quantité il fait cracher le sang.

Il se liquéfie sous une pression de trois à quatre atmosphères et d'autant plus facilement que le froid est plus vif.

Il se présente alors sous forme d'un liquide jaune oléagineux, mobile, d'une densité de 1,33 bouillant à — 33°,6.

Il est soluble dans l'eau suivant Gay-Lussac :

A 0°,	un volume d'eau	dissout	1,43	volume de chlore
A 8°,	»	»	3,04	»
A 50°,	»	»	1,19	»
A 100°,	»	»	0,15.	»

La différence de solubilité de 0° à 8°, tient à ce que, à 0° il se forme un hydrate de chlore qui se dissout à 8°, tandis qu'à 38° l'hydrate de chlore n'existe plus.

Le chlore se combine directement avec presque tous les corps simples. Il faut en excepter l'oxygène, l'azote et le carbone.

Il possède un pouvoir oxydant très énergique qui s'explique par la décomposition plus ou moins rapide qu'il fait de l'eau.

En effet :

$$2\,Cl + H^2O = 2\,ClH + O^{\uparrow}.$$

Il décompose les composés hydrogénés en leur enlevant l'hydrogène et en donnant lieu à de l'acide chlorhydrique :

$$H^2S + 2Cl = 2ClH + S.$$

Si le chlore est en excès, il peut produire aussi du chlorure de soufre en même temps que de l'acide chlorhydrique.

Il a une très vive influence sur les matières organiques, en ce qu'il leur enlève de l'hydrogène et qu'il modifie leur nature. Si ces matières sont colorées, il réagit sur la matière colorante et les décolore entièrement.

Première préparation. (Chlore gazeux.)

810. — On obtient le chlore en décomposant l'acide chlorhydrique par un corps riche en oxygène, le peroxyde de manganèse, par exemple.

La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$Mn\,O^2 + 4\,HCl = Mn\,Cl^2 + 2\,H^2O + 2\,Cl^{\uparrow}\,.$$

L'appareil (fig. 303) se compose d'un ballon en verre dont la tubulure porte un tube de sûreté en S pour amener l'acide chlorhydrique nécessaire à la réaction, et un tube abducteur amenant le gaz dans un flacon laveur. De là le gaz traverse un tube à chlorure de calcium où il se desséche avant de pénétrer dans des flacons bien secs, où il se dépose en déplaçant l'air que renfermait le flacon.

Comme le gaz a une couleur jaune verdâtre très caractéristique, on aperçoit aisément le moment où le flacon est rempli de chlore.

On peut s'en assurer, d'ailleurs, au moyen d'un papier de tournesol qui, placé à l'ouverture, blanchit rapidement dès que le gaz commence à sortir.

Ce procédé donne la moitié du chlore de l'acide chlorhydrique employé.

811. — *Traitement du résidu.* — Le chlorure manganeux formé est obtenu de la façon suivante : le contenu de la cornue est évaporé à siccité, puis repris par l'eau chaude et filtré.

Le liquide clair est ensuite mis à évaporer puis à cristalliser. On obtient de belles lames quadrangulaires ou hexagonales d'un rouge violacé.

Nous ferons cependant remarquer que souvent ce sel est impur, parce que le peroxyde de manganèse qui lui a donné naissance, était lui-même souillé par les minéralisateurs habituels de ce métal. On peut purifier le chlorure manganeux par les réactifs spéciaux qui précipitent les métaux dont il est question, l'acide sulfhydrique, par exemple; faire ensuite bouillir le liquide pour chasser l'hydrogène sulfuré; puis procéder à de nouvelles cristallisations.

Deuxième préparation. (Chlore en solution aqueuse.)

812. — On l'obtient encore en décomposant par l'acide sulfurique et la chaleur un mélange intime, fait préalablement dans un mortier de grès, de chlorure de sodium et de peroxyde de manganèse.

La réaction s'exprime comme suit :

$$MnO^2+2NaCl+2H^2SO^4=MnSO^4+Na^2SO^4+2H^2O+2\,Cl\uparrow.$$

On obtient la quantité totale de chlore contenu dans le chlorure.

L'appareil se compose d'un ballon dans lequel on introduit d'abord le mélange solide (fig. 304). On adapte à ce ballon un tube en S pour verser l'acide sulfurique nécessaire à la réaction, et un tube de dégagement conduisant le gaz dans un flacon laveur; puis dans deux flacons condenseurs à trois tubulures, où le chlore se dissout dans de l'eau distillée; puis, enfin, dans un verre à pied où l'on a placé une dissolution de potasse caustique, afin de retenir les dernières traces de chlore qui échapperaient à l'action dissolvante de l'eau des condenseurs.

Comme c'est vers 8°, que l'eau en dissout la plus forte quantité, il faut veiller à maintenir à cette température l'eau qui dissout le chlore.

Pour la réussite de l'opération, le mélange doit être formé de

1 p. de bioxyde de manganèse en poudre;
4 p. de chlorure de sodium;
2 p. d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau.

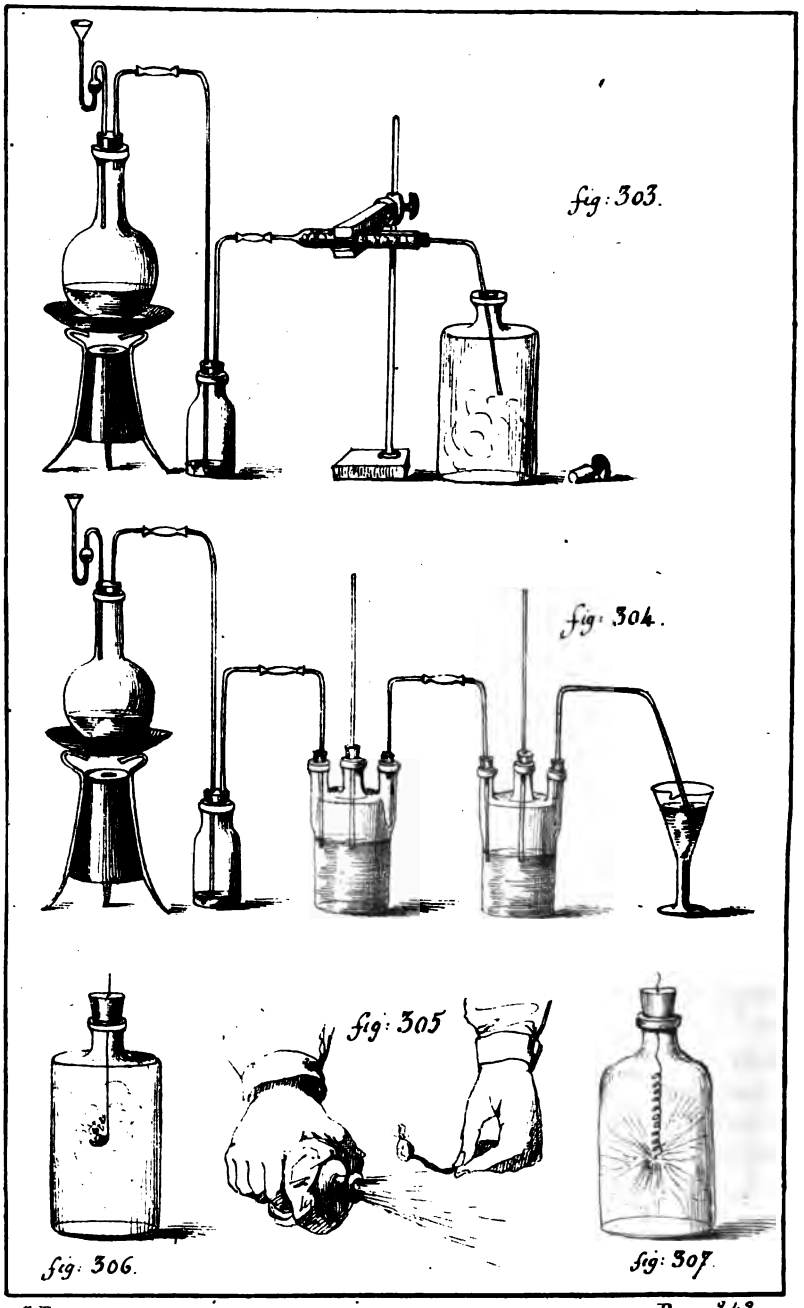
813. — *Traitement du résidu.* — Le résidu contient du sulfate manganeux et du sulfate sodique.

On évapore d'abord à siccité le mélange retiré du ballon, afin de chasser complétement l'excès d'acide sulfurique que l'on a pu employer; puis on reprend la masse par l'eau et on filtre pour obtenir la solution de ces sels bien claire.

On y verse ensuite du sulfhydrate ammonique qui précipite complétement le manganèse à l'état de sulfure manganeux sous forme de flocons gris rosés que l'on filtre et lave parfaitement.

Après quoi on fait bouillir ce précipité avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique qui dissout le manganèse, en donnant du chlorure manganeux et laisse le soufre indissous.

Planche. 38.



C R

On évapore la solution pour enlever l'excès d'acide, puis reprenant par l'eau le résidu obtenu, on fait cristalliser la solution dont on obtient les lames quadrangulaires ou hexagonales rouges violiacées de chlorure manganeux.

La solution qui contenait le chlorure sodique est abandonnée.

Expériences.

814. — 1° Le chlore éteint les corps en combustion et asphyxie les êtres animés qu'on y plonge. Il suffit pour s'en convaincre de plonger dans une éprouvette pleine de chlore gazeux, une bougie allumée. Celle-ci brûlera d'abord avec une flamme jaunâtre, puis elle ne tardera pas à s'éteindre. Une mouche introduite sous l'éprouvette y périt presqu'aussitôt.

2° Le chlore et l'hydrogène mélangés à l'état gazeux se combinent pour donner lieu à de l'acide chlorhydrique. En fesant arriver dans un flacon parties égales de chlore et d'hydrogène, agitant pour favoriser le mélange des deux gaz, puis approchant une bougie enflammée de l'ouverture du flacon préalablement enveloppé d'un linge, il se produit une forte détonation ; et le liquide resté dans le flacon rougit fortement le tournesol (fig. 305).

3° Le chlore se combine très rapidement avec plusieurs métalloïdes en donnant lieu à une production de lumière. Ainsi un morceau de phosphore introduit, à la température ordinaire, dans un flacon plein de chlore (fig. 306), commence par se liquéfier, puis s'enflamme de lui-même, et brûle en produisant une vive clarté et en donnant lieu à du chlorure de phosphore qui se condense sur les parois du flacon. Un morceau d'arsenic agit d'une façon analogue.

4° Quelques métaux plongés dans le chlore y brûlent également avec une vive lumière. Ainsi une spirale de cuivre portant un morceau de feuille d'or à son extrémité, brûle et fond comme la spirale de fer plongée dans l'oxygène (fig. 307) en donnant du chlorure de cuivre.

L'antimoine agit de même.

L'inflammation spontanée du métal dans le chlore, provient de la volatilité du composé nouveau formé par le chlore et le métal dont la combinaison entraîne la production de lumière.

5° Le chlore détruit les couleurs végétales. Ainsi un papier

trempé dans l'encre blanchit rapidement quand on le plonge dans le chlore.

6° Le chlore est un désinfectant énergique. Il puise cette propriété dans l'affinité qu'il possède pour l'hydrogène. Ainsi une matière animale en décomposition plongée dans le chlore se désinfecte rapidement.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Densité rapportée à l'air.	1,247
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).	18
Poids moléculaire HCL (poids de 2 volumes)	36,5
Un litre de ce gaz à 0° et à la pression 0,76 pèse	1,612

815. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore d'une odeur et d'une saveur acide fortes et piquantes, liquéfiable sous une pression de 30 à 40 atmosphères et par un abaissement de température poussé jusqu'à — 80°. — Il est impropre à la combustion.

Il est très soluble dans l'eau.

A 0° 1 volume d'eau dissout 500 volumes de gaz chlorhydrique.
A 20° » » 460 » » »

Il est indécomposable par la chaleur.

Il répand des fumées blanches à l'air, parce qu'il se combine avec la vapeur d'eau qui s'y trouve. Dans un air sec, ce gaz ne fume pas.

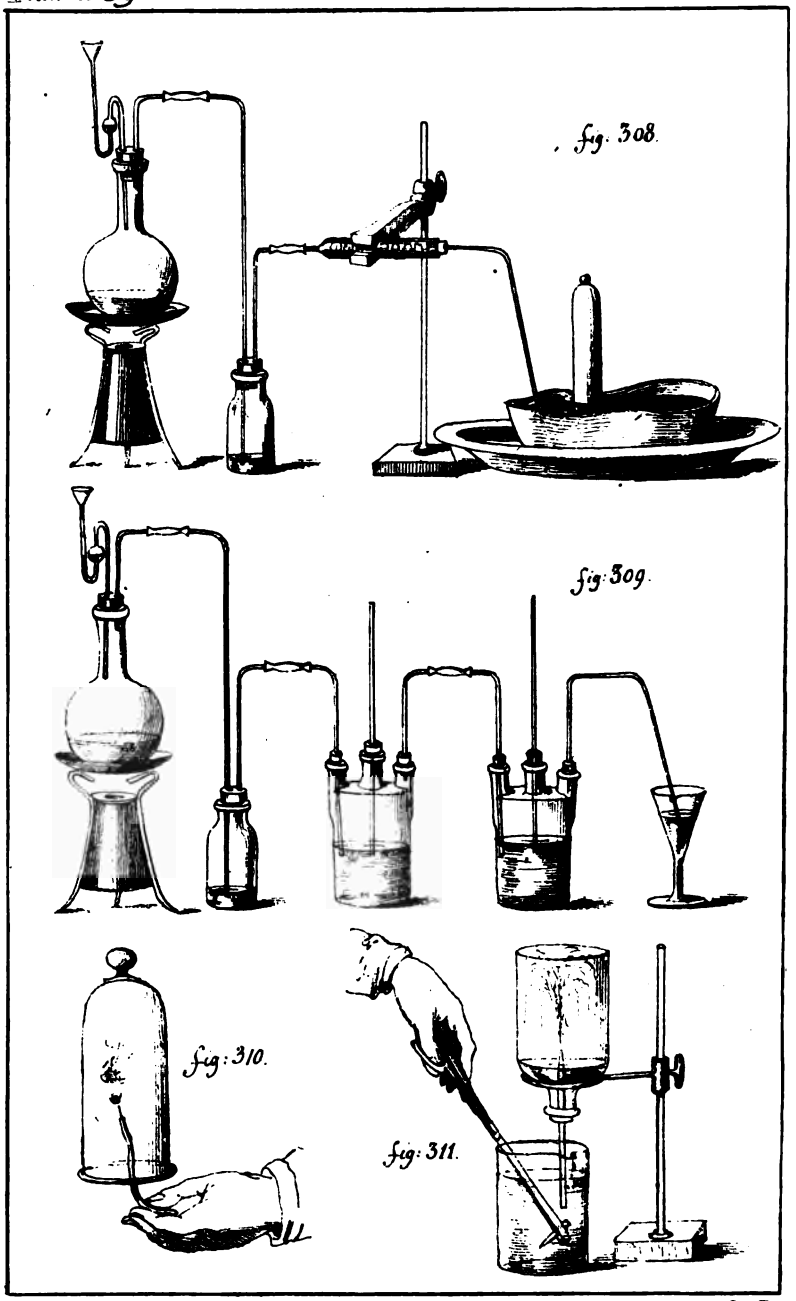
L'acide chlorhydrique du commerce est toujours en dissolution plus ou moins saturée, et pour reconnaître le degré de cet acide on se sert ordinairement de l'aréomètre Baumé, quoiqu'il soit souvent difficile de tenir compte de la température.

L'acide chlorhydrique marquant 26°,5 à l'aréomètre et ayant pour densité 1,21, contient 42,43 d'acide réel pour cent parties.
A 24°,5 avec une densité de 1,192 il renferme 38,38 % d'acide réel.
A 22° » » 1,17 » 34,34 » » »

En général les métalloïdes sont sans action sur l'acide chlorhydrique.

Mais beaucoup de métaux le décomposent à froid ou à chaud en donnant un chlorure et rendant l'hydrogène libre.

Planche 39.



C. R.

Première préparation.

816. — On obtient l'acide chlorhydrique gazeux en traitant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique et la chaleur. La réaction s'exprime par la formule suivante :

$$H^2SO^4 + NaCL = HNaSO^4 + HCL.$$ (1)

L'appareil se compose d'un ballon (fig. 308) dans lequel on introduit le chlorure de sodium que l'on a préalablement fondu. On adapte au ballon un tube en S pour verser l'acide sulfurique, puis un tube de dégagement qui conduit le gaz dans un flacon laveur contenant fort peu d'eau distillée, à cause de l'extrême solubilité de l'acide chlorhydrique, et enfin un tube à chlorure de calcium sur lequel le gaz se dessèche avant de se rendre sous la cloche remplie de mercure.

Il faut observer que les premières portions de gaz qui passent, sont en général fortement mélangées d'air; on les rejette pour ne recueillir définitivement que le gaz absolument pur.

817. — *Traitement du résidu.* — Il suffit d'évaporer jusqu'à siccité le liquide du ballon afin de lui enlever l'excès d'acide sulfurique qu'il contient. On reprend alors la masse par l'eau, on filtre, puis on met à cristalliser.

Le sulfate sodique s'obtient en prismes à six pans.

Deuxième préparation.

818. — On obtient l'acide chlorhydrique en solution aqueuse en fesant passer le gaz obtenu par le même procédé que ci-dessus, dans deux flacons de Woolf contenant de l'eau distillée (fig 309), et fesant pénétrer le dernier tube abducteur dans un verre à pied où l'on a introduit une dissolution de potasse caustique ou de carbonate potassique pour retenir les dernières traces de gaz chlorhydrique.

Comme la dissolution d'acide chlorhydrique est plus lourde que l'eau, le gaz est amené dans chaque flacon condenseur par un tube qui plonge très-peu dans l'eau ; de cette manière les diverses couches de liquide se mêlent constamment.

---

1. Si l'on opère à une très haute température, comme cela se pratique dans l'industrie, il se forme un sulfate neutre de soude, et la formule devient alors :

$$H^2SO^4 + 2NaCL = Na^2SO^4 + 2CLH.$$

L'eau s'échauffe et augmente considérablement de volume. Aussi refroidit-on les flacons en les plaçant dans des vases remplis d'eau froide.

Le liquide du flacon laveur n'est jamais pur ; il contient ordinairement un peu d'acide sulfurique et des chlorures volatilisés.

Expériences.

819. — 1° L'acide chlorhydrique éteint les corps en combustion. Il suffit de plonger une bougie allumée dans une éprouvette de ce gaz pour qu'elle s'éteigne au moment où la flamme prend une couleur verdâtre (fig. 310).

2° Il est d'une grande solubilité. On démontre cette faculté absorbante que l'eau possède pour ce gaz, de la façon suivante. Dans un ballon bien sec, on récolte de l'acide chlorhydrique gazeux et on bouche l'appareil avec un bouchon armé d'un tube effilé mais fermé à son extrémité *a* (fig. 311).

Le flacon ainsi fermé est introduit dans l'eau, de manière à ce que le niveau intérieur du tube *b* coïncide avec le niveau de l'eau où l'appareil est plongé. Dans ce moment, l'opérateur armé d'une pince, brise l'extrémité effilée *a* du tube. L'eau pénètre dans celui-ci et dès qu'elle arrive à l'extrémité effilée *b*, elle s'élance dans l'intérieur du ballon, avec une extrême rapidité, et retombe en gerbe jusqu'à complète absorption du gaz.

ACIDE HYPOCHLOREUX. Cl^2O.

Densité rapportée à l'air 3,015

820. — Il se présente à l'état d'anhydride et jouit alors de la propriété de désorganiser la peau. Il est jaune rougeâtre et possède une forte odeur qui rappelle celle du chlore.

On parvient à le liquéfier en le condensant dans un mélange réfrigérant de sel et de glace. Il se présente alors sous forme d'un liquide, mobile rouge de sang. Gazeux ou liquide, il est très-altérable et se décompose brusquement, avec explosion même, soit par l'action de la chaleur soit par l'action de la lumière.

L'anhydride hypochloreux se dissout facilement dans l'eau (1 vol. d'eau peut absorber 200 vol. d'acide hypochloreux) en donnant un liquide jaune, d'une saveur âcre et d'une odeur ca-

ractéristique qui rappelle le chlore. Il possède des propriétés décolorantes plus énergiques que celles du chlore, parce qu'il agit à la fois par son chlore et par son oxygène.

821. *Préparation.*— On obtient de l'acide hypochloreux (HClO) en solution dans l'eau en agitant de l'oxyde rouge de mercure délayé dans de l'eau avec du clore. La formule de la réaction donne :

$$2\,HgO + H^2O + 4\,Cl = 2\,HClO + Cl^2Hg.\,HgO.$$

Il se produit de l'oxychlorure de mercure noirâtre et peu soluble et de l'acide hypochloreux qu'on sépare par filtration.

On délaie, sous l'action du pilon, dans un mortier de porcelaine de l'oxyde rouge de mercure dans un peu d'eau. Lorsque par l'extrême division de l'oxyde, l'eau semble chargée de poudre rouge, on la fait écouler dans un flacon rempli au préalable de chlore bien sec. On ferme alors le flacon et on le secoue vivement pour forcer l'absorption du chlore. Il faut avoir soin toutefois de laisser pénétrer de temps à autre un peu d'air pour combler le vide qui s'opère dans le flacon.

On procède ensuite à une seconde addition d'oxyde et même à une troisième, si le flacon par sa teinte verdâtre dénote encore la présence de chlore gazeux. Lorsque celui-ci semble avoir entièrement disparu, on verse le contenu liquide dans un second flacon de chlore, et on continue comme précédemment jusqu'à saturation. On filtre alors l'acide hypochloreux obtenu et on le conserve à l'abri de la lumière dans un flacon fermé hermétiquement.

822. — *Traitement du résidu.* — La matière reçue sur le filtre est desséchée après lavage, puis soumise à une calcination au contact de l'air dans une capsule de porcelaine ; l'oxychlorure se décompose et, par refroidissement, se transforme de nouveau en oxyde mercurique rouge, en absorbant l'oxygène de l'air.

Expérience.

823. — L'acide hypochloreux dissous jouit de la propriété de décolorer l'encre sans laisser de trace sensible sur le papier après un lavage soigné à l'eau distillée. Le pouvoir décolorant d'un volume d'acide hypochloreux est double de celui du même volume de chlore.

BICHLORURE DE SOUFRE. Cl^2S^2.

824. — Le bichlorure de soufre est un liquide rouge foncé d'une densité de 1,625. Il bout à 64° et éprouve un commencement de décomposition. Il est doué d'une odeur à la fois irritante et fétide, et répand des fumées à l'air.

825. — *Préparation.* — On le prépare en fesant arriver un courant de chlore desséché sur du soufre en excès maintenu en fusion, et condensant le produit obtenu.

L'appareil se compose d'un ballon renfermant du peroxyde de manganèse pourvu d'un tube en *S* et d'un flacon laveur, le premier pour amener l'acide chlorhydrique nécessaire pour produire le chlore, le second pour laver le gaz obtenu (fig. 312).

Au sortir du flacon laveur, le gaz se rend, par un tube à chlorure de calcium sur lequel il se dessèche, dans une petite cornue tubulée contenant le soufre qu'on maintient en fusion au moyen d'une lampe à alcool. Enfin on adapte à la cornue un récipient qu'on peut refroidir pour favoriser la condensation du bichlorure de soufre formé.

Le chlore se combine directement à la vapeur de soufre, et forme des vapeurs jaunâtres qui se résolvent en un liquide rouge foncé qui se dépose dans le récipient.

Expérience.

826. — Le bichlorure de soufre se décompose au contact de l'eau, en produisant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux et du soufre qui se précipite.

BROME. *Br.*

Densité de vapeur rapportée à l'air . .	5,393
» » rapportée à l'hydrogène.	77,9
Poids de 1 volume	80,0
Poids de la molécule (p^ds de 2 volumes) .	160,0
Un litre de vapeur de brome à 0° et à 0,760 de pression pèse	6,973 gr.
Densité du brome liquide	2,97

827. — Le brome se présente sous forme d'un liquide rouge

foncé d'une odeur fétide très pénétrante de laquelle il tire son nom (βρωμος fétidité). Il possède une saveur brûlante, attaque énergiquement toutes les matières organiques, qu'il colore en jaune, il est très vénéneux.

Il est peu soluble dans l'eau, mais bien dans l'alcool et l'éther. A la température de—22°, il se solidifie en feuillets cristallins gris d'acier. Il forme avec l'eau un hydrate cristallisable à la température de 0 degré.

Toutes ses propriétés chimiques sont analogues à celles du chlore, sans que cependant ses affinités soient aussi puissantes. Pour empêcher sa déperdition à l'état de vapeur, on le conserve sous une couche d'acide sulfurique.

828. — *Préparation.* — On obtient le brome en décomposant le bromure de potassium mélangé à du peroxyde de manganèse par l'acide sulfurique et la chaleur. La réaction a pour formule :

$$2\,KBr + MnO^2 + 2\,H^2SO^4 = K^2SO^4 + MnSO^4 + 2\,H^2O + 2Br\uparrow.$$

L'appareil se compose d'une cornue tubulée adaptée à un récipient à col long, dans lequel on introduit de l'acide sulfurique pour préserver le brome de l'évaporation amenée par l'extrême tension de la vapeur (fig. 313).

On introduit dans la cornue le mélange solide de bromure potassique et de peroxyde de manganèse. Par un tube en *S* adapté à la tubulure de la cornue, on fait arriver l'acide sulfurique nécessaire à la réaction.

On ne chauffe qu'au bain de sable, et l'on prend soin de refroidir le mieux possible le récipient, pour condenser le plus complétement qu'on le peut les vapeurs de brome.

829. — *Traitement du résidu.* — On opère la séparation du sulfate potassique et du sulfate manganeux comme nous l'avons exposé au n° 813.

ACIDE BROMHYDRIQUE. *BrH.*

Densité rapportée à l'air	2,73
» » à l'hydrogène	40,5
Poids de la molécule *BrH*	81,0
Poids d'un litre à 0° et la pression de 0,760. .	3,530

830. — C'est un gaz incolore, d'une odeur forte, acide, rappelant celle de l'acide chlorhydrique. Il se liquéfie à — 69 degrés et se solidifie à — 73 degrés. Il est très soluble dans l'eau et répand, même en dissolution, d'épaisses fumées à l'air. A 0 degré, sa solution saturée a une densité de 1,29.

Il ne se décompose pas par la chaleur, mais beaucoup de métaux le décomposent.

831. — *Préparation.* — On obtient l'acide bromhydrique en solution dans l'eau, en fesant arriver, dans une solution aqueuse de brome, un courant d'hydrogène sulfuré. La réaction s'exprime par :

$$2\,Br + H^2S = 2\,BrH + S.$$

L'appareil se compose simplement d'un verre à pied d'assez forte capacité, dans lequel on introduit la solution aqueuse de brome, faite en agitant dans un matras de l'eau distillée additionnée d'un peu de brome. — L'hydrogène sulfuré, amené par un appareil spécial renseigné au n° 791, se décompose en donnant son hydrogène au brome pour le transformer en acide bromhydrique soluble dans l'eau, et en laissant précipiter le soufre (fig. 314).

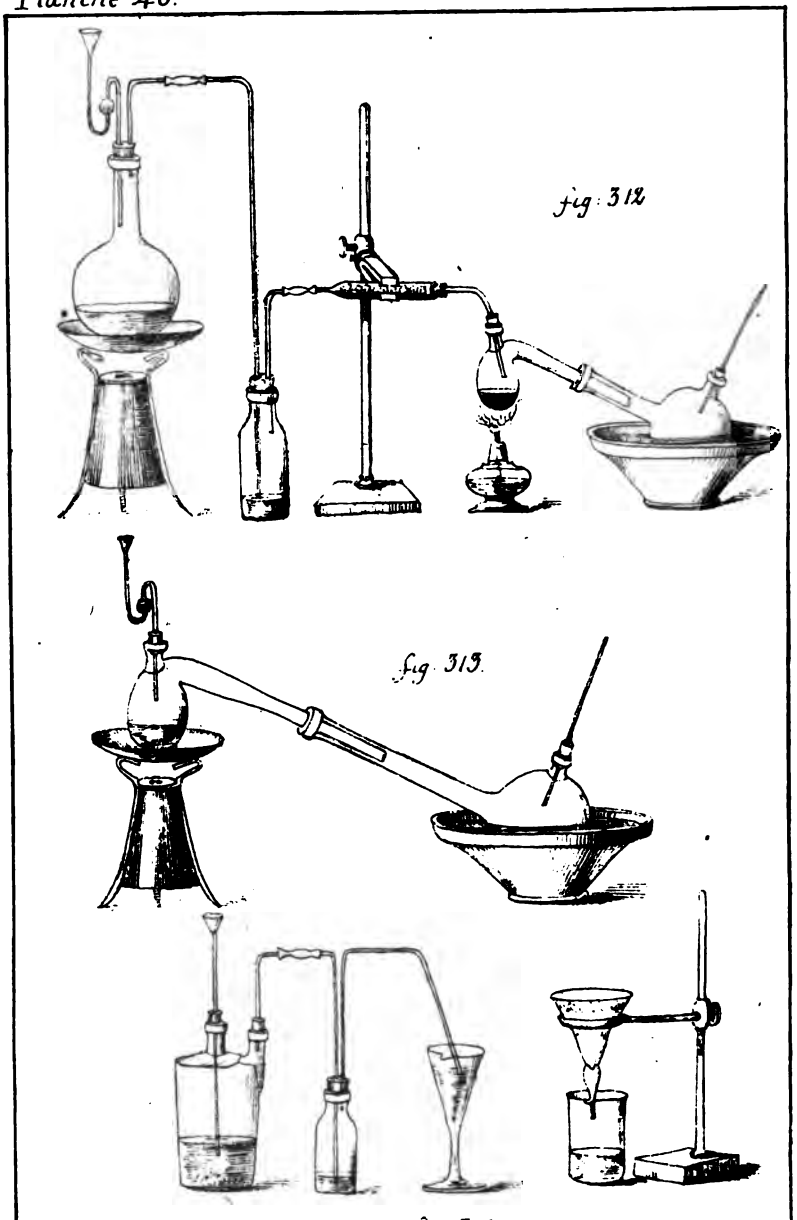
Après complète transformation du brome, on filtre le liquide pour en séparer le soufre, puis on le soumet à la distillation pour obtenir l'acide bromhydrique pur.

IODE. — *I*.

Densité de vapeur rapportée à l'air. . . .	8,716
» » » à l'hydrogène .	127, »
Poids de 1 volume (de l'atome 1)	127, »
Poids de la molécule (poids de 2 volumes) .	254, »
Densité de l'iode solide.	4,95
Un litre de vapeur d'iode à 0° et à 0,760 de pression pèse.	11gr32

832. — L'iode est solide à la température ordinaire. Il se présente en prismes à base octaédrique gris d'acier, à aspect métallique. Il fond à 107 degrés et se vaporise à 180 degrés en donnant des vapeurs violettes ; de là vient son nom ἰωδης violet.

Planche 40.



C R

Il est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le sulfure de carbone. Il colore les matières organiques en jaune comme le chlore et le brome.

L'iode jouit des mêmes propriétés chimiques que le chlore et le brome, mais avec moins d'intensité.

Préparation.

833. — On obtient l'iode en décomposant par l'action de l'acide sulfurique aidée de la chaleur, un mélange intime fait préalablement dans un mortier, de peroxyde de manganèse et d'iodure de potassium. La réaction est la suivante :

$$2KI + MnO^2 + 2H^2SO^4 = K^2SO^4 + MnSO^4 + 2\,H^2O + 2I^1.$$

L'appareil se compose d'une cornue tubulée à laquelle on adapte un récipient à col long, qu'on refroidit dans un mélange réfrigérant. Dans la cornue, on introduit les corps solides sur lesquels on verse l'acide sulfurique nécessaire par un tube en *S* dont on a garni la tubulure de la cornue (fig. 315). On chauffe d'abord sur un bain de sable, puis à feu nu, vers la fin de l'opération, pour forcer tout l'iode à se condenser dans le récipient et à ne pas se déposer sur les parois de la cornue. L'iode obtenu est conservé dans des flacons parfaitement bouchés.

834. — *Traitement du résidu.* — Le résidu n'est qu'un mélange de sulfate potassique et de sulfate manganeux. On le traite comme cela a été indiqué au n° 813.

Expériences.

835. — 1° L'iode s'obtient en très beaux prismes octaédriques gris d'acier. Il suffit pour cela de faire cristalliser l'iode que l'on vient d'obtenir. A cet effet on introduit quelques grains d'iode dans une capsule, qu'on recouvre d'une seconde capsule plus grande que la première (fig. 316), et l'on chauffe à une faible chaleur (voir n° 665). La cristallisation est d'autant plus belle qu'on a chauffé plus modérément.

2° L'iode colore en bleu intense une dissolution d'empois d'amidon. On dissout à chaud une pincée d'amidon ou de fécule dans de l'eau distillée. — La dissolution étant claire, on y laisse tomber une ou deux gouttes de teinture alcoolique d'iode, il se produit à l'instant une coloration bleue intense, qui disparaît

quand on élève la température du liquide jusqu'à cent degrés, mais qui reparaît par refroidissement quoique d'une manière moins intense.

3° L'iode détruit les couleurs végétales Si on plonge un morceau de papier bleu de tournesol humide, dans de la vapeur d'iode, celle-ci le fait immédiatement blanchir.

ACIDE IODHYDRIQUE. *IH*.

Densité rapportée à l'air	4,443
Densité rapportée à l'hydrogène	64,1
Poids de la molécule IH	128

836. — L'acide iodhydrique à la température et sous la pression ordinaires, est un gaz d'une odeur forte et irritante, fumant fortement à l'air et d'une grande solubilité dans l'eau avec laquelle il produit un dégagement de chaleur. — Il éteint les corps en combustion.

Soumis à la pression et au froid, il se condense en un liquide jaune qui se solidifie à — 55 degrés.

Quand on veut le recueillir gazeux, il faut le recevoir par déplacement de l'air dans des flacons bien secs.

837. *Préparation.* — On obtient l'acide iodhydrique en solution en fesant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution aqueuse d'iode, filtrant et distillant le liquide obtenu. La réaction s'exprime par la formule :

$$H^2S + 2I = 2IH\uparrow + S\downarrow$$

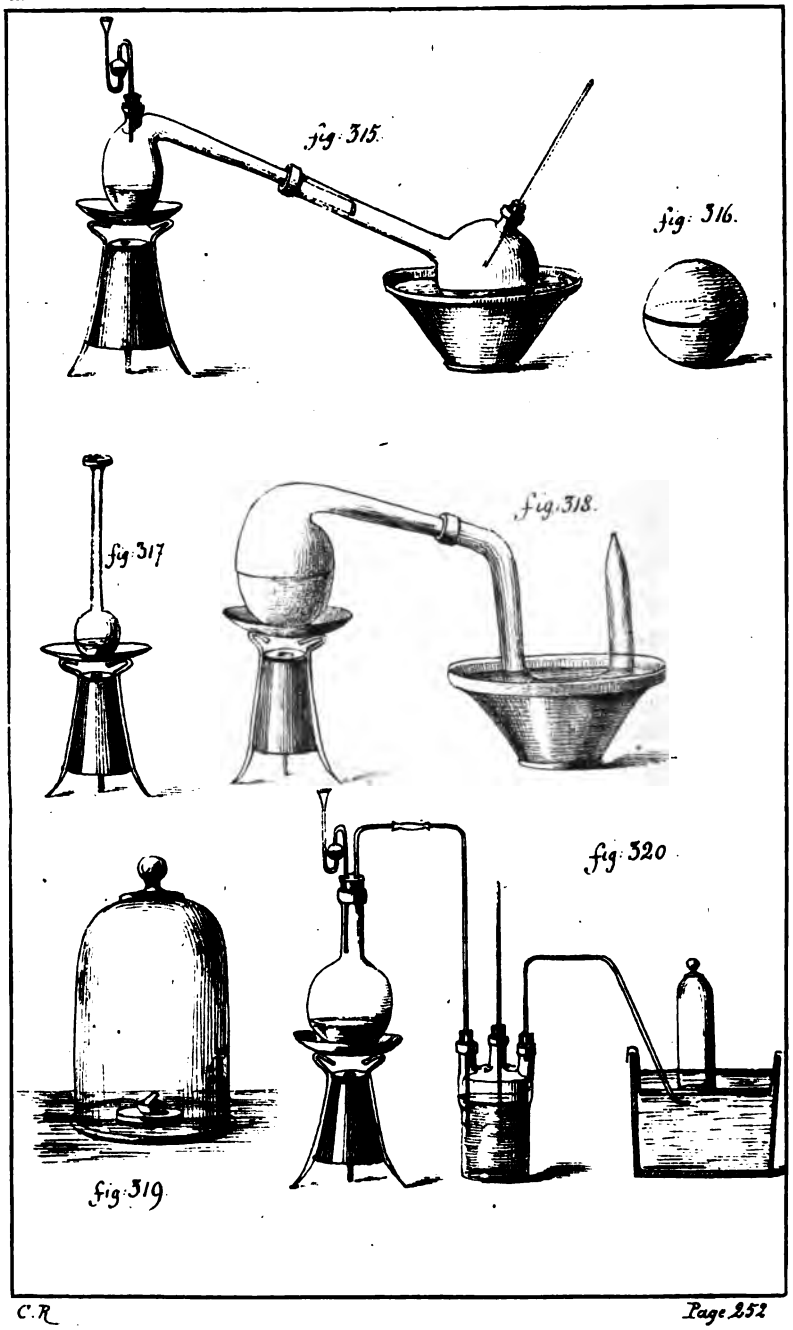
La préparation s'exécute dans un appareil semblable à celui qui a servi à préparer l'acide bromhydrique, et en tenant compte des observations déjà mentionnées (voir n° 831).

Expériences.

838. — 1° Le chlore décompose l'acide iodhydrique.

L'opérateur place un flacon de chlore bien sec sur un flacon contenant de l'acide iodhydrique gazeux et sec également, de manière à faire coïncider les deux goulots. On agite les deux vases et l'on voit apparaître des vapeurs violettes d'iode qui se résolvent bientôt en pluie métallique fine et brillante.

Planche 41



Le chlore s'est combiné à l'hydrogène et a mis l'iode en liberté.

2° L'acide iodhydrique éteint les corps en combustion qu'on y plonge.

ACIDE IODIQUE. HIO^3.

Densité à 0° 4,529

839. — L'acide iodique est un acide solide cristallisable, en tables hexagonales et très avide d'eau dans laquelle il se dissout. Il a une saveur amère et astringente.

Au rouge sombre, il se décompose en iode et en oxygène.

Il rougit puis décolore le tournesol.

840. *Préparation.* — Le procédé le plus simple consiste à traiter l'iode à chaud par l'acide nitrique fumant, et ce jusqu'à ce que tout l'iode ait disparu.

La réaction peut s'exprimer comme suit :

$$4\,HNO^3 + I^2 = 2\,HIO^3 + H^2O + 2NO + N^2O^4.$$

L'appareil se compose simplement d'un petit ballon à long col (fig. 317) dans lequel on attaque l'iode par l'acide nitrique fumant et la chaleur. Quand l'iode a complétement disparu on laisse refroidir. Les cristaux se déposent au fond du ballon.

Expérience.

841. L'acide iodique est déliquescent et décomposable par la chaleur. Il suffit pour le démontrer, de déposer sur un verre de montre quelques cristaux d'acide iodique. On les verra se transformer promptement en une perle liquide, en absorbant l'humidité de l'air. Cette perle introduite ensuite dans un tube d'essai et chauffée, laissera apparaître des vapeurs violettes d'iode en donnant lieu à un dégagement d'oxygène.

ACIDE FLUORHYDRIQUE. FIH.

Densité à l'état liquide 1,06

842. — L'acide fluorhydrique est un gaz qui à 0° devient liquide, incolore, très acide, d'une odeur piquante et pénétrante,

d'une saveur insupportable. Il est très corrosif et répand des fumées épaisses à l'air.

Il entre en ébullition entre 25 et 30 degrés. Il attaque tous les silicates. Sa vapeur condensée reproduit le liquide primitif avec toutes ses propriétés. Il ne se congèle pas même au-dessous de — 40 degrés.

Il s'empare de l'eau avec une énergie telle, qu'il produit un bruit analogue à celui d'un fer rouge qu'on plonge dans ce liquide.

Il faut éviter le contact de cet acide avec la peau, surtout lorsqu'il est concentré, parce qu'il engendre des ulcères difficiles à guérir. — Il est employé pour la gravure sur verre.

843. — *Préparation.* On l'obtient en décomposant à chaud le fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré en excès. La formule est la suivante :

$$CaFl^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2\,FlH^1.$$

L'appareil se compose d'une cornue de plomb dont nous avons donné la description au n° 642 à laquelle nous renvoyons. (Les instruments de verre ou de porcelaine ne peuvent être utilisés.)

Dans le corps de la cornue, on place le fluorure de calcium réduit en poudre fine (voir fig. 318), auquel on ajoute trois fois son poids d'acide sulfurique concentré. Si le mélange ne dégage pas immédiatement un gaz qui fait effervescence, c'est une preuve que le fluorure de calcium ne renferme pas de composés siliciques et l'opération peut recevoir de suite l'application de la chaleur. Si au contraire, il y a effervescence, il faut laisser l'appareil en repos pendant quelque temps afin d'éliminer le fluorure de silicium formé ; on aide à cette élimination en agitant le mélange de temps en temps avec une spatule de platine.

On recouvre ensuite le corps de la cornue, avec son dôme ou chapiteau, puis on lui adapte soit son récipient en U, quand on veut simplement condenser les vapeurs fluorhydriques par le refroidissement pour avoir l'acide au maximum de concentration; soit le récipient en forme de boîte dans lequel on place une capsule de platine contenant un peu d'eau distillée destinée à absorber les vapeurs fluorhydriques.

La décomposition du fluorure calcique est à peu près complète à 300 degrés environ.

On conserve cet acide dans des flacons de caoutchouc qui ne sont pas attaqués.

844. *Traitement de résidu.* — Le résidu de l'opération est une bouillie formée de sulfate calcique et d'acide sulfurique libre. On l'étend d'eau, puis on décante et après plusieurs lavages successifs on recueille le sulfate calcique. Ce dernier est très impur, ce qui fait que vu son peu de valeur on le rejette la plupart du temps.

Expérience.

845. L'acide fluorhydrique attaque le verre.

Sur une plaque de verre plat, on fait fondre un morceau de cire de façon à l'en couvrir d'une couche mince. Avec un poinçon on trace un dessin de manière à mettre le verre à nu, puis on couvre le tout d'une dissolution d'acide fluorhydrique. Après quelque temps on lave à l'eau, puis à l'essence de térébenthine qui dissout la cire. Le dessin apparaît en mat.

AZOTE. *Az.*

Densité rapportée à l'air	0,9714
Densité rapportée à l'hydrogène	14,1
Poids de l'atôme Az (poids de 1 volume) . ..	14,
Poids de la molécule Az^2 (poids de 2 volumes) .	28,
Poids du litre à 0° et sous la pression 0,760. .	1,256

846. — L'azote est un gaz permanent, incolore sans saveur. Il est un peu plus léger que l'air dont il est l'un des éléments. Il est très peu soluble dans l'eau. Cent litres d'eau en dissolvent seulement 2 litres 4 dixièmes. L'alcool en dissout un peu plus. — Il constitue les quatre cinquièmes de l'air atmosphérique. Il est incombustible et ne peut entretenir la vie. C'est de cette dernière propriété qu'il a tiré son nom. (α privatif et ζωη vie.)

Première préparation.

847. — On peut obtenir rapidement de l'azote, mais incomplétement pur, en mettant un petit morceau de phosphore dans une capsule placée sur un disque flotteur disposé sur la cuve à

eau (fig. 319). On enflamme le phosphore et on recouvre immédiatement la capsule d'une cloche de verre. Le phosphore en brûlant s'empare de l'oxygène de l'air que contient la cloche, et il s'éteint dès qu'il l'a complétement absorbé. Le restant est de l'azote.

Ce gaz ainsi préparé, ne peut être pur parce que l'acide carbonique que l'air renferme toujours, reste mélangé à l'azote; qu'en outre la combustion de l'oxygène n'est pas absolument complète et qu'enfin on introduit sous la cloche une certaine quantité de vapeurs de phosphore.

Seconde préparation.

848. — On peut obtenir l'azote en décomposant l'ammoniaque liquide par le chlore. A cette fin, on fait passer un courant de chlore dans un flacon contenant de l'ammoniaque en excès. La réaction peut s'exprimer par la formule :

$$4\ AzH^3 + 3\,Cl = 3\ H^4AzCl + Az^{\uparrow}$$

Il se forme du chlorure d'ammonium et de l'azote qui se dégage.

L'appareil se compose d'un ballon pourvu d'un tube en S (fig. 320) et d'un flacon à trois tubulures contenant de l'ammoniaque liquide jusqu'aux deux tiers de sa capacité. Le gaz produit traverse l'ammoniaque, puis se dégage par le tube qui se rend sur la cuve à eau, où on le recueille dans des éprouvettes ou des cloches. Chaque bulle de chlore détermine la mise en liberté d'une bulle d'azote.

Il faut veiller à ce que l'ammoniaque soit en excès, pour éviter l'action que le chlore pourrait avoir sur l'azote, et partant la formation du chlorure d'azote qui détonne avec violence. — Le chlorure d'azote se présente sous forme d'un liquide oléagineux jaunâtre dangereux à manier.

849. — *Traitement du résidu.* — Le résidu du flacon à trois tubulures est évaporé à siccité, repris par l'eau, puis filtré. La dissolution mise à cristalliser dépose des octaèdres ou des cubes transparents de chlorure d'ammonium.

Expérience.

850. — Une bougie allumée plongée dans une cloche d'azote s'y éteint immédiatement ; un animal y périt asphyxié.

AMMONIAQUE. — AzH^3

Densité rapportée à l'air	0,596
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.) . . .	8,60
Poids de la molécule AzH^3 (poids de 2 vol).	17,0
Poids de 1 litre de gaz à 0° et à 0,760 de pression. . .	0,771

851. — L'ammoniaque est un gaz incolore à la température et à la pression ordinaires; il est doué d'une forte odeur piquante qui excite le larmoiement. Il a une réaction fortement alcaline.

Il est très soluble dans l'eau, puisque celle-ci en absorbe environ 740 fois son volume à la température ordinaire.

Il se liquéfie sous une pression de 6 1/2 atmosphères et à un froid de —10 degrés. On peut même le solidifier en le soumettant à un froid de 90 degrés.

La facile condensation de l'ammoniaque a été utilisée par M. Carré pour congeler l'eau.

Première préparation. (Gazeux).

852.— On le prépare à l'état gazeux, en fesant réagir à chaud l'oxyde de calcium sur le chlorure d'ammonium. La réaction donne :

$$2\ ClAzH^4 + CaO = CaCl^2 + H^2O\ 2AzH^3 \quad .$$

L'appareil se compose d'une cornue de verre dans laquelle on introduit le mélange de chaux et de chlorure d'ammonium fait préalablement dans un mortier (fig. 321).

On choisit une cornue à col large pour pouvoir y introduire, avant d'y fixer le tube de dégagement, quelques morceaux de chaux vive destinés à retenir les traces d'eau que produit la réaction chimique, et qui échappent à l'absorption que provoque la chaux du mélange.

On peut toutefois remplacer cette disposition par l'addition à la cornue d'un tube assez large dans lequel on place les morceaux de chaux caustique destinés à dessécher le gaz. Celui-ci est reçu sur la cuve à mercure.

Deuxième préparation. (En dissolution.)

853.—En soumettant à l'action de la chaleur un mélange de chlorure d'ammonium et de chaux éteinte en bouillie, puis conden-

sant dans de l'eau maintenue froide le gaz produit :

$$2\,ClAzH^4 + CaO.H^2O = Ca\,Cl^2 + 2\,H^2O + 2\,AzH^3\uparrow.$$

L'appareil (fig. 322) se compose d'un ballon portant un tube en S auquel on adapte, 1° un flacon laveur pour purifier le gaz ; il ne contient qu'une très petite quantité d'eau; 2° de deux flacons de Woolf à trois tubulures pour condenser, dans de l'eau distillée refroidie, le gaz ammoniac produit ; ces flacons ont leurs tubes plongeant assez profond dans le liquide, parce que la solution ammoniacale est plus légère que l'eau et qu'elle tend toujours à se maintenir au niveau supérieur; 3° enfin d'un verre à pied contenant de l'eau aiguisée d'acide sulfurique qui absorbe les dernières traces de gaz qui auraient échappé à l'action dissolvante des flacons condenseurs.

854. — *Traitement du résidu.* — Comme dans chaque opération le résidu fixe est du chlorure calcique soluble dans l'eau, il suffit d'épuiser la matière récoltée après traitement par de l'eau chaude, puis de filtrer la solution et de laisser cristalliser. On obtient des prismes de chlorure de calcium, hexagonaux souvent striés, terminés par des pyramides.

Expériences.

855. — 1° Le gaz ammoniac ne brûle pas au contact de l'air, mais il peut brûler dans l'oxygène.

Ainsi je dégage de ce gaz par le tube *def*, et je l'introduis dans l'intérieur d'un flacon rempli d'oxygène (fig. 323). Au moment où j'introduis l'extrémité *f* dans ce flacon, j'enflamme le gaz. Il brûle et continue à brûler dans l'atmosphère d'oxygène en répandant une lumière jaunâtre.

$$2AzH^3 + 3O = 2H^2O + 2Az.$$

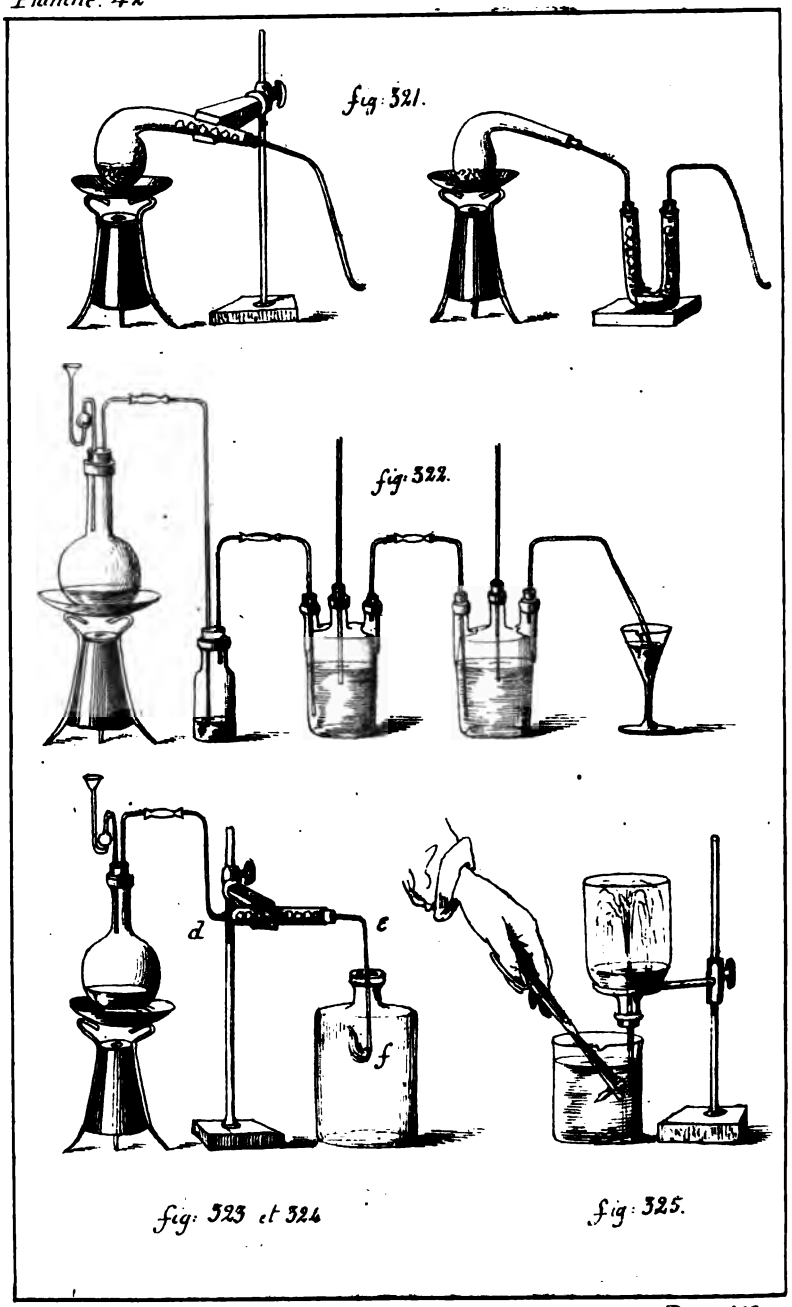
Un mélange des deux gaz détonne quand on en approche un corps enflammé.

2° Le chlore décompose instantanément l'ammoniaque en s'emparant de son hydrogène.

Je plonge, dans un flacon rempli de chlore sec, l'extrémité d'un tube effilé par lequel passe un dégagement de gaz ammoniac (fig. 324), celui-ci s'enflamme et produit des vapeurs blanches qui sont du chlorure ammonique, en dégageant de l'azote libre.

$$4\,AzH^3 + 3\,Cl = 3\,ClAzH^4 + Az\uparrow.$$

Planche. 42



C.R

3° Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau.

On emplit de gaz ammoniac bien sec, un ballon organisé comme nous l'avons exposé au n° 819—2°

On le plonge dans l'eau, puis on brise l'extrémité du tube scellé (fig. 325). L'eau est attirée par le gaz et retombe en gerbe dans le ballon. Cette eau essayée présente les réactions alcalines sur le tournesol rouge.

PROTOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTEUX. Az^2O.

Densité rapportée à l'air	1,527
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol).	22,06
Poids de la molécule Az^2O (poids de 2 vol). .	44,0
Poids d'un litre de ce gaz à 0° et la pression 0,760	1,974.

856. — Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, doué d'une saveur franchement sucrée. Il n'est pas permanent, car à 0°, il se liquéfie sous une pression de 30 atmosphères.

Lorsqu'il est liquide, il produit en se volatilisant un froid extrême.

Il possède la propriété d'entretenir la combustion. Mélangé à l'hydrogène, il détonne.

Il se distingue de l'oxygène, en ce que mélangé à l'oxyde azotique ou bioxyde d'azote, il ne produit pas de vapeurs rutilantes tandis que l'oxygène en donne.

Inspiré dans les poumons, il provoque une ivresse particulière qui ne laisse pas de suites fâcheuses s'il est pur. C'est cette propriété qui lui a fait donner le nom de *gaz hilariant*.

Il est peu soluble dans l'eau. Celle-ci absorbe environ son volume, de ce gaz.

Préparation.

857. — On l'obtient en décomposant l'azotate ammonique par la chaleur.

$$AzO^5AzH^4 = 2\,H^2O + Az^2O\,\uparrow .$$

L'appareil se compose d'une simple cornue de verre (fig. 326) pourvue d'un tube de dégagement. On reçoit le gaz sur la cuve à eau.

Expériences.

858. — 1° Il peut rallumer les corps qui ont encore quelques points en ignition; il suffit de plonger un copeau de bois mal éteint dans une cloche de ce gaz, pour qu'il se rallume promptement et qu'il y brûle avec vivacité. C'est le seul gaz qui avec l'oxygène possède cette propriété.

2° Ce gaz n'entretient pas la respiration.

Un animal quelconque plongé dans une cloche de protoxyde d'azote ne tarde pas à y périr.

BIOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTIQUE. Az^2O.

Densité rapportée à l'air	1.039
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). . .	15.
Poids de la molécule AzO. (Poids de 2 vol.)	30.
Poids du litre de ce gaz à 0° et à la pression 0.60. . . .	1.343.

859. — Le bioxyde d'azote est un gaz incolore, permanent, insoluble dans l'eau et qu'on n'a pu liquéfier jusqu'ici.

Il est très vénéneux car un animal placé dans un flacon rempli de ce gaz y meurt instantanément.

Ce gaz n'a pas de réaction acide sur le tournesol; mais lorsqu'on y laisse pénétrer de l'air, il se produit aussitôt des vapeurs rutilantes et le gaz devient acide. Il éteint la plupart des corps allumés qu'on y plonge; mais si l'inflammation de ces corps peut se faire à une haute température, la combustion a alors lieu et elle produit souvent un plus vif éclat avec ce gaz, qu'avec l'oxigène lui-même.

Le sulfate ferreux absorbe complétement le bioxyde d'azote.

Préparation.

860. — On prépare le bioxyde d'azote en décomposant à froid l'acide azotique étendu par le cuivre métallique :

$$3Cu + 8HAzO^3 = 3Cu(AzO^3)^2 + 4H^2O + 2AzO\uparrow .$$

Il se forme du nitrate de cuivre, de l'eau et du bi-oxyde d'azote.

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures portant un tube à entonnoir et un tube de dégagement (fig. 327).

On introduit de l'eau distillée jusqu'à moitié du flacon, puis des rognures de cuivre. L'acide nitrique s'ajoute au fur et à mesure des besoins.

On reçoit le gaz sur la cuve à eau.

861. — *Traitement du résidu.* — On évapore à siccité dans une capsule le liquide bleu contenant le nitrate de cuivre, de façon à rendre la dissolution neutre. On reprend ensuite par de l'eau chaude puis on filtre. La dissolution mise à cristalliser, laisse déposer des parallélipipèdes allongés.

Expérience.

862. — Etant donné trois cloches de gaz incolores, savoir l'une d'oxygène, l'autre de protoxyde d'azote et la troisième de bioxyde d'azote, reconnaître chacun de ces trois gaz ?

Le mélange d'oxygène et de protoxyde d'azote ne donnant lieu à aucun phénomène apparent, on est certain qu'aucune de ces deux cloches ne renferme le bioxyde d'azote.

Si, dans la troisième cloche où l'on suppose le bioxyde (qui doit y être, en effet), on fait passer du protoxyde d'azote; il ne se produit pas de vapeurs rutilantes.

Si, dans cette même cloche, on fait passer de l'oxygène, on obtient un nuage rouge de vapeurs rutilantes.

Ces observations effectuées à tour de rôle permettent de désigner le gaz de chacune des cloches.

OXYDE PERNITRIQUE OU ACIDE HYPOAZOTIQUE. AzO^2.

Densité à l'état de vapeur .	1,72
Densité à l'état liquide	1,42
Densité par rapport à l'hydrogène	24,85 (théoriq. : = 23)
Poids moléculaire	46,

863. — L'oxyde pernitrique est un liquide jaunâtre à la température de 0 degré. Il bout à 28 degrés et cristallise à — 10 degrés. Il est très peu coloré quand la température est basse. A la température ordinaire, il répand des vapeurs rouges très intenses. Quand on ajoute un peu d'eau à l'acide hypoazotique liquide, on voit se former un corps bleu et un corps vert. Le corps bleu est de l'acide azoteux et le corps vert un mélange de

bioxyde d'azote et d'acide azoteux. En augmentant la quantité d'eau, les vapeurs rutilantes deviennent plus abondantes et la teinte verte disparaît.

En contact avec l'eau, l'oxyde pernitrique donne de l'acide azotique et de l'acide azoteux. Il est très corrosif et agit fortement sur l'économie animale.

Préparation.

864. — On le prépare en décomposant par l'action de la chaleur de l'azotate de plomb bien desséché. La formule est la suivante :

$$Pb(AzO^3)^2 = PbO + O + 2AzO^2 \uparrow.$$

L'appareil se compose d'une petite cornue en verre de Bohême dans laquelle on introduit le nitrate deplomb (fig. 328).

On lui adapte un tube en *u*, terminé par une pointe effilée, qu'on fait plonger dans un mélange réfrigérant pour aider la condensation des vapeurs.

865. — *Traitement du résidu.* — Le résidu qui n'est qu'un oxyde de plomb, est recueilli et lavé à l'eau distillée puis reçu sur un filtre et desséché.

Expériences.

866. — 1° On place une goutte d'oxyde pernitrique sur une lame de verre ou sur un verre de montre. On la voit changer de couleur et disparaître rapidement en émettant de fortes vapeurs rutilantes.

2° Il est décomposé par l'eau.

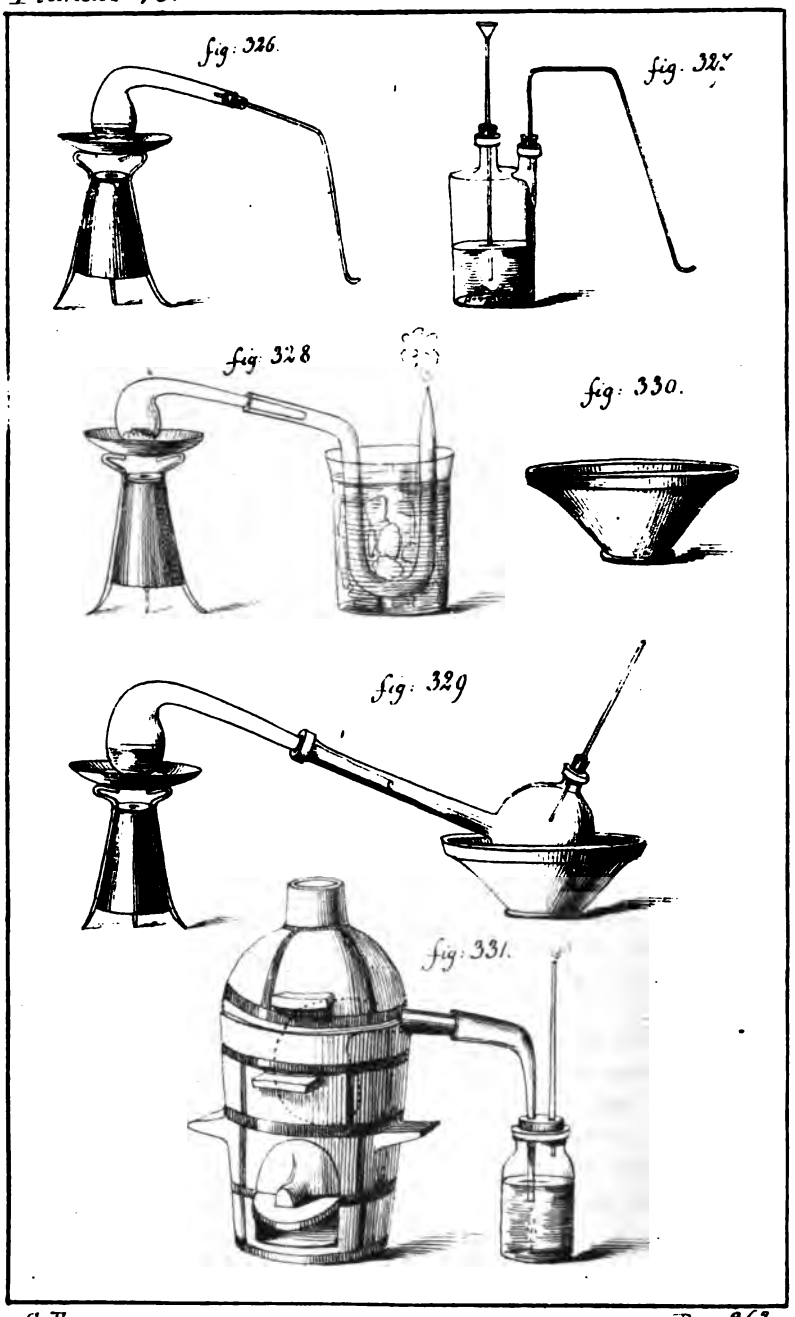
On place un peu d'oxyde pernitrique dans un verre à pied et on y verse de l'eau, goutte à goutte. L'acide change successivement de couleur et passe au brun, au jaune, au vert, puis devient incolore. Dans cette décomposition l'eau se charge d'acide nitrique et il se dégage du bioxyde d'azote qui se convertit à l'air en oxyde pernitrique en donnant des vapeurs rutilantes.

3° L'oxyde pernitrique se combine avec l'acide sulfurique.

On en place une goutte sur un verre de montre et on lui ajoute une goutte d'acide sulfurique; il se forme aussitôt un composé blanc cristallin, décomposable par l'eau avec dégagement de bioxyde d'azote et formation d'acide nitrique.

Ce composé cristallin joue un grand rôle dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Planche 43.



ACIDE NITRIQUE OU AZOTIQE. HNO^3.

Densité de vapeur théorique, par rapport à l'air . . .	2,180
» » » par rapport à l'hydrogène.	31,5
Poids moléculaire	63,0
Densité liquide à + 16 degrés	1,520

866. — Bien pur, l'acide azotique est un liquide incolore qui jaunit rapidement à la lumière à cause d'une décomposition partielle qu'il éprouve.

Sa densité, quand il contient un équivalent d'eau, est de 1,520, il marque alors 56 degrés à l'aréomètre Baumé et contient 14 p.c. d'eau.

S'il renferme 4 équivalents d'eau, il a pour densité 1,42, marque 43 degrés à l'aréomètre et contient 40 p. c. d'eau. L'acide nitrique monohydraté bout à 86 degrés et se solidifie à — 50 degrés en une masse cristalline.

L'acide nitrique le plus concentré possible est désigné souvent par la qualification d'acide *fumant* ou d'acide monohydraté.

Préparation.

867. — On obtient l'acide nitrique en décomposant l'azotate de potasse par l'acide sulfurique et la chaleur. La réaction peut se faire à poids égaux de sel et d'acide sulfurique. Elle donne alors :

$$KNO^3 + H^2SO^4 = KHSO^4 + HNO^3 \uparrow.$$

c'est-à-dire qu'il se forme un sulfate acide de potasse puisque, théoriquement, une molécule d'acide sulfurique doit décomposer deux molécules d'azotate de potasse pour donner une molécule de sulfate neutre, comme cela s'observe dans une seconde préparation dont la formule est :

$$2KNO^3 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2HNO^3 \uparrow.$$

La réaction faite avec des proportions égales de sel et d'acide a un avantage incontestable sur la seconde réaction, c'est celui de fournir une décomposition du nitrate, qui réclame moins de chaleur pour s'effectuer et partant qui produit moins de vapeurs nitreuses dont la présence souille la pureté de l'acide azotique.

Seulement le produit accessoire qui reste comme résidu, le

sulfate acide de potasse, n'ayant pas d'emploi industriel, on préfère recourir au second procédé qui produit le sulfate neutre que l'on utilise dans la préparation du carbonate de potasse.

L'appareil que l'on emploie, est un appareil distillatoire composé d'une cornue dans laquelle on introduit le nitrate potassique et l'acide sulfurique nécessaire, et qui pénètre à frottement dans le col d'un récipient dont la tubulure tournée vers le bas vient s'engager dans le goulot d'un flacon où va se condenser l'acide azotique produit (fig. 329).

868. — *Traitement du résidu.* — Le bisulfate de potasse est évaporé à siccité pour chasser l'acide en excès ; puis le résidu repris par l'eau et filtré est mis à cristalliser. On obtient des prismes obliques à quatre pans.

869. — *Distillation de l'acide nitrique.* — Souvent l'acide nitrique du commerce n'est pas pur, et il importe à l'opérateur de le débarrasser des matières étrangères qu'il renferme.

Celles-ci sont en général des chlorures, de l'acide sulfurique et des vapeurs nitreuses.

On introduit dans l'acide nitrique à distiller un peu d'oxyde plombique ou mieux quelques cristaux de nitrate plombique qui précipite complétement le chlore et l'acide sulfurique. L'acide est ensuite additionné de quelques grains de bichromate de potasse dissous dans un peu d'eau, puis il est distillé comme à l'ordinaire dans un appareil analogue à celui que nous venons de décrire. Il passe à la distillation parfaitement pur et complétement incolore.

Expériences.

870. — 1° On tient contre la surface de l'acide nitrique concentré, un charbon incandescent ; la combustion du charbon s'active par suite de la décomposition de l'acide azotique et de l'absorption de son oxygène. En même temps apparaissent de nombreuses vapeurs rouges.

2° On laisse un morceau de zinc dans de l'eau additionnée d'un peu d'acide nitrique. Le métal s'y dissout lentement, sans dégagement de gaz et si l'on recherche ce que contient la dissolution on y trouve de l'azotate de zinc et de l'azotate d'ammoniaque. L'hydrogène d'une portion de l'acide azotique mise en liberté par le zinc, réduit l'autre portion en formant de l'eau et de l'ammoniaque :

$$Zn + 2\,HAzO^3 = Zn\,(AzO^3)^2 + H^2.$$

PHOSPHORE. *Ph.*

Densité de vapeur rapportée à l'air	4,32
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène . .	61,01
Densité du phosphore solide	1,84.

871. — Le phosphore est solide à la température ordinaire ; il a une odeur d'ail et se laisse rayer par l'ongle. Il est incolore, transparent et flexible lorsqu'il vient d'être fondu. A l'air, dans l'obscurité, on le voit enveloppé d'un nuage bleuâtre lumineux ; de là son nom de phosphore qui veut dire *Je porte la lumière* (φως φέρω). Le phosphore fond à 35 degrés 8 dixièmes ; il distille à 290 degrés. Sa vapeur est incolore. Il s'enflamme à 60 degrés, et ne peut être manié sans précautions. Dès qu'il renferme des matières étrangères, il devient cassant. Sa cassure est toujours vitreuse. Il peut cristalliser par refroidissement lent. Il est soluble dans les huiles essentielles, les corps gras et surtout le sulfure de carbone, et la solution soumise à une évaporation lente laisse déposer le phosphore sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux.

A 240 degrés en vase clos, le phosphore ordinaire se transforme en phosphore rouge non cristallisable, insoluble dans le sulfure de carbone, et qui porte le nom de phosphore amorphe. Il se volatilise sans se fondre, et peut être distillé sans altération. — Le phosphore se conserve dans des flacons pleins d'eau.

872. — *Préparation.* — Le phosphore s'extrait des os.

Les os de tous les animaux se composent de deux substances distinctes, l'une d'origine organique, susceptible de se convertir en gélatine sous l'influence de la chaleur et de l'eau, à laquelle on a donné le nom d'*osséine*; l'autre de nature minérale formée pour la plus grande partie de phosphate de chaux basique (orthophosphate) accompagné d'une certaine quantité de carbonate calcique.

Lorsqu'on porte ces os au rouge, au contact de l'air, la matière organique se détruit entièrement et disparaît sous la forme de gaz, tandis qu'il reste une substance blanche friable qui ne contient que du phosphate et du carbonate de chaux, c'est de cette matière que l'on extrait le phosphore.

Les os ainsi grillés au contact de l'air sont broyés finement, puis délayés dans de l'eau, légèrement acidulée d'acide sulfurique. (La quantité d'acide sulfurique doit être telle que la langue puisse supporter facilement la saveur de cette eau) (fig. 330). Le liquide est introduit dans une grande bassine.

On laisse reposer la liqueur pendant environ 24 heures.

Par ce traitement, l'orthophosphate calcique s'est transformé en métaphosphate calcique, c'est-à-dire en un sel soluble qui s'est dissous dans l'eau, tandis que le carbonate de chaux s'est transformé en sulfate calcique insoluble dans l'eau. La formule fait comprendre l'action de l'acide sulfurique dans cette réaction :

$$Ca^3\,(PhO^4)^2 + 2\,H^2SO^4 = 2\,H^2O + Ca\,(PhO^3)^2 + 2\,CaSO^4\downarrow.$$

orthophosphate calcique. — métaphosphate calcique.

On décante le liquide clair qui renferme le métaphosphate calcique et on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse dans une capsule de porcelaine. Le résidu est alors mélangé avec le quart environ de son poids de charbon pulvérisé et un peu de sable acide silicique ; on en façonne de petites pralines qu'on dessèche complétement.

Ces pralines sont introduites alors dans une cornue de grès qu'on chauffe au rouge blanc dans un fourneau de calcination ou mieux dans un fourneau à réverbère cylindrique (fig. 331).

A la cornue est adaptée une allonge de cuivre qui vient plonger dans un bocal rempli aux deux tiers d'eau distillée, et portant un tube droit pour permettre au gaz qu'engendre la réaction de sortir de l'appareil.

La décomposition donne les phénomènes suivants :

$$3\,Ca\,(PhO^3)^2 + 10\,C = Ca^3\,(PhO^4)^2 + 10\,CO\uparrow + 4\,Ph\downarrow.$$

C'est-à-dire qu'il se reforme de l'orthophosphate calcique, de l'oxyde de carbone et du phosphore. Mais l'addition de sable ou l'acide silicique intervenant à une haute température, la décomposition de l'acide orthophosphorique devient complète et l'anhydride silicique dégage l'excédant du phosphore, ainsi que le montre la formule ci-contre :

$$Ca^3\,(PhO^4)^2 + 3\,SiO^2 + 5\,C = 3\,Ca\,SiO^3 + 5\,CO + 2\,Ph.$$

Le phosphore qui s'est produit forme au fond de l'eau du

bocal, un dépôt qui se présente sous forme d'une poudre rouge mélangée à un peu de charbon entraîné ; on le purifie par un traitement ultérieur.

Le résidu de l'opération étant de nulle valeur, est abandonné.

Expériences.

873. — 1° Le phosphore fond facilement et brûle à une faible température.

On place sur de l'eau introduite dans une capsule, un petit godet en papier dont les plis sont fixés par un peu de cire à cacheter. On pose dans ce godet de papier un morceau de phosphore, puis on chauffe l'eau de la capsule jusque vers cent degrés. Le morceau de phosphore fond, et s'enflamme bientôt sans brûler le papier (fig. 332).

2° Préparer du phosphore amorphe.

On introduit dans un tube un petit morceau de phosphore ordinaire qu'on chauffe légèrement. On lui ajoute alors un peu d'iode ; celui-ci se combine au phosphore avec production de chaleur et de lumière, en donnant lieu à une petite portion d'iodure de phosphore et à une masse noire et dure donnant une poudre rouge qui n'est autre que du phosphore amorphe (fig. 333).

3° Le phosphore brûle même sous l'eau, au contact de l'oxygène. On place du phosphore avec de l'eau distillée chaude dans une éprouvette, puis on dirige un courant d'oxygène sur le phosphore fondu. Chaque bulle de gaz qui touche le phosphore produit une vive lumière et provoque sa combustion (fig. 334).

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ OU PHOSPHAMINE, $Ph\ H^3$.

Densité rapportée à l'air.	1,185
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.) .	17, »
Poids de la molécule $Ph\ H^3$ (poids de 2 vol.) . .	34, »
Un litre de ce gaz à 0° et à la pression 0, 760 pèse .	1,532

874. — L'hydrogène phosphoré nommé encore *phosphure trihydrique* est un gaz incolore doué d'une odeur d'ail très prononcée.

Il est très peu soluble dans l'eau. — Lorsqu'il est pur, il ne s'enflamme à l'air qu'à la température de 100 degrés et brû

alors avec une flamme blanche très éclairante en produisant de l'acide orthophosphorique. Selon M. Thenard, le gaz spontanément inflammable ne doit sa propriété, qu'à la présence d'un phosphure liquide et très volatil, extrêmement inflammable, et dont la vapeur répandue en très petite quantité dans l'hydrogène phosphoré, communique à ce dernier la propriété d'être spontanément inflammable.

Première préparation.

875. — Il peut s'obtenir spontanément inflammable, en jetant dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique du phosphure de calcium.

On obtient le phosphure de calcium, en fesant passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux portée au rouge.

L'appareil se compose d'un grand creuset de terre, portant au tiers environ de sa hauteur totale un rebord intérieur sur lequel porte une grille percée de trous faite en terre refractaire, et un second rebord extérieur qui vient s'adapter sur la grille du fourneau dans lequel le creuset est chauffé (fig. 335).

On introduit, au fond intérieur du creuset, un petit creuset de porcelaine rempli de phosphore, on pose la grille et sur celle-ci une quantité de morceaux de chaux vive jusqu'au bord supérieur sur lequel on place le couvercle du creuset.

On chauffe alors le fourneau, et lorsque la partie supérieure du creuset est rouge, on amène dans le cendrier des charbons rougis de façon à vaporiser complétement tout le phosphore.

Après refroidissement, on déverse sur une dalle le contenu du creuset et on met à part avec une pince les morceaux de chaux devenus bruns et transformés en phosphure calcique par l'action du phosphore.

Ces morceaux de phosphure calcique plongés dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, fournissent un gaz qui brûle à la surface du liquide en produisant un pétillement caractéristique et en donnant lieu à de fort jolies couronnes de fumée (fig. 336).

Deuxième préparation.

876. — Quand on traite le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique, il se produit de l'hydrogène phosphoré qui ne s'enflamme qu'à l'approche d'une bougie allumée. La formule donne :

$$Ca^3Ph^2 + 6\ ClH = 3\ CaCl^2 + 2\ H^3Ph.$$

Planche 44.

fig: 332.

fig: 333

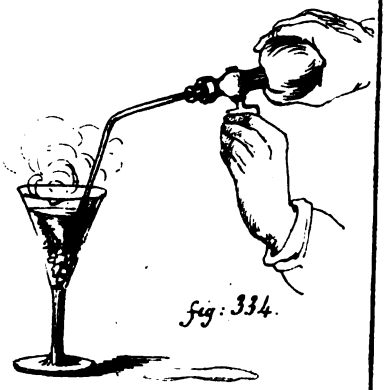


fig: 334.

fig: 336.

fig: 335.

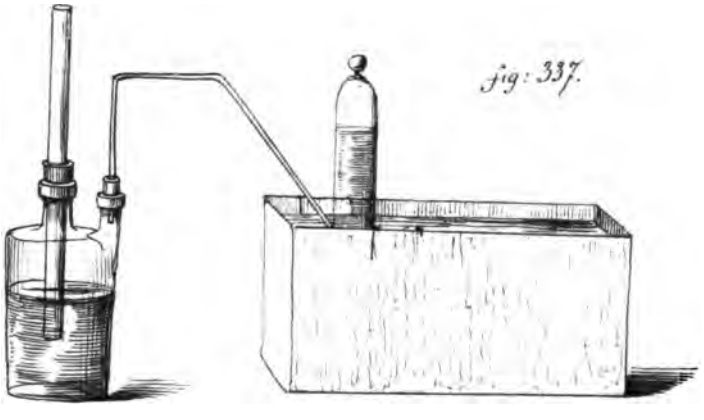


fig: 337.

L'appareil que l'on emploie pour cela se compose d'un flacon à deux tubulures (fig. 337). Sur la tubulure centrale est fixé un tube d'un diamètre assez fort pour pouvoir introduire les morceaux de phosphure de calcium. L'autre tubulure porte un tube de dégagement recourbé à angle droit et amenant le gaz sur la cuve à eau.

Le flacon est rempli, aux quatre cinquièmes, d'eau chargée d'acide chlorhydrique, et comme l'air laissé dans la partie vide de l'appareil, peut occasionner des explosions par son mélange avec l'hydrogène phosphoré, on a soin de l'expulser complétement en projetant par le tube central un morceau de marbre blanc ou de craie qui donnera avec l'acide chlorhydrique un dégagement d'anhydride carbonique suffisant pour purger l'appareil d'air.

On projette alors par le tube central le phosphure de calcium. Le gaz se produit et se recueille dans des éprouvettes.

Le résidu est de nulle valeur et peut être jeté.

TRI-CHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^3$

Densité. 1,45

877. — Le tri-chlorure de phosphore est un liquide incolore qui bout à 78 degrés. Il dissout le phosphore. Sa densité est de 1,45.

Répandu sur du papier, il le rend spontanément inflammable.

Préparation.

878. — On prépare le tri chlorure de phosphore en fesant passer un courant de chlore sec sur du phosphore en fusion, et distillant le produit obtenu ;

$$Ph + 3\,Cl = Cl^3Ph.$$

L'appareil se compose d'un ballon muni d'un flacon laveur et d'un tube en S pour préparer le chlore, d'un tube à chlorure de calcium pour dessécher le gaz produit, qu'on amène dans une cornue tubulée où se trouve le phosphore en fusion ; dans celle-ci s'effectue la réaction qui produit les vapeurs de trichlorure qu'on condense dans le récipient refroidi (fig. 338).

Remarques.

879. — En continuant l'action du chlore sur le tri chlorure obtenu, on prépare le *pentachlorure de phosphore* qui est un solide blanc jaunâtre cristallin qui se sublime sans se fondre à 100 degrés.

Il est prudent, au début de l'opération, de ne chauffer la cornue contenant le phosphore, qu'en la fesant plonger dans de l'eau bouillante, et de ne la chauffer directement que lorsque l'inflammation du phosphore a eu lieu.

ACIDE PHOSPHORIQUE. Ph^2O^5.

880. — L'acide phosphorique est connu à l'état anhydre Ph^2O^5 et forme avec l'eau trois hydrates dont les formules sont :

$$Ph^2O^5, H^2O \quad — \quad Ph^2O^5, 2H^2O \quad — \quad Ph^2O^5, 3H^2O.$$

Acide métaphosphorique — pyrophosphorique — orthophosphorique.

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.

881. —C'est un corps sodide, fixe, en flocons blancs comme la neige.

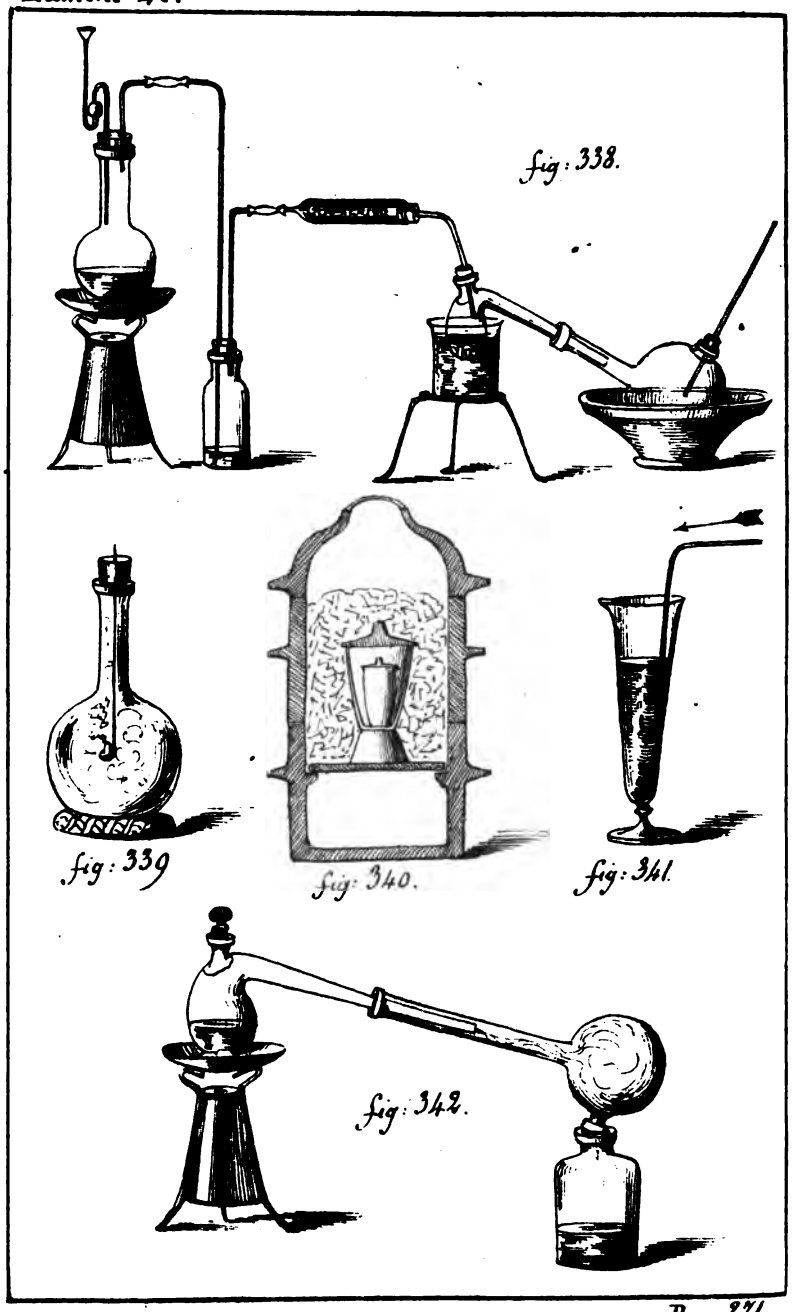
Il a pour l'eau une extrême affinité, et s'y dissout en fesant entendre un bruissement analogue à celui d'un fer rouge qu'on plonge dans ce liquide. Quand il est hydraté, la chaleur ne peut plus lui enlever l'eau à laquelle il est combiné.

882. — On l'obtient en brûlant du phosphore dans un grand ballon rempli d'air sec. Les fumées blanches produites se condensent sur les parois du vase en flocons blancs qu'on recueille.

On se sert simplement d'une petite cuiller de métal, fixée à un bouchon qui ferme incomplétement la tubulure du ballon, et dans laquelle on introduit le phosphore. Celui-ci allumé au moment où on le plonge dans le ballon sec, absorbe complétement l'oxygène qu'il renferme pour produire l'anhydride phosphorique, sous forme de vapeurs qui se condensent au bout de peu de temps (fig. 339).

Les flocons blancs d'anhydride phosphorique absorbent très promptement l'humidité et se transforment en acide métaphosphorique. — Il se produit toujours dans cette préparation, un peu de phosphore rouge.

Planche 45.



ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE. Ph^2O^5, H^2.

883. — C'est un solide qui se présente en masse vitreuse incolore, incristallisable, qui se volatilise au rouge blanc. Il est très soluble dans l'eau, à laquelle il communique la consistance sirupeuse. Il déplace l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique lui-même.

Son caractère particulier est de coaguler l'albumine et de précipiter en blanc l'oxyde de baryum et le nitrate d'argent. Le précipité argentique est soluble dans l'acide nitrique. Il se vitrifie à une température moyenne. C'est à cause de cette propriété qu'on a fabriqué le phosphate d'ammoniaque avec lequel on rend les tissus inflammables. En effet quand on brûle un tissu imprégné d'une dissolution de phosphate d'ammoniaque, l'alcali seul se dégage et l'acide métaphosphorique reste sous la forme d'une matière vitreuse.

Préparation.

884. — On obtient l'acide métaphosphorique en calcinant au rouge dans un creuset de platine du phosphate d'ammoniaque. La base alcaline se dégage à cette haute température, et laisse pour résidu l'acide métaphosphorique.

$$HPhO^4 \left\{ \begin{matrix} NH^4 \\ NH^4 \end{matrix} \right. = 2\,NH^3 + H^2O + HPhO^3.$$

On introduit dans un creuset de platine le phosphate ammonique du commerce, convenablement broyé (fig. 340), on recouvre l'appareil de son couvercle et on le chauffe au rouge soit dans un fourneau de calcination, soit, si l'on opère sur de petites quantités, dans la moufle d'un fourneau de coupelle.

Lorsque la calcination est complète, on retire du creuset une masse vitreuse, incolore, très soluble dans l'eau qui n'est que l'acide métaphosphorique.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE. $Ph^2O^5, 2\,H^2$.

885. — Il est vitreux comme l'acide métaphosphorique et peut cristalliser facilement. Il est très déliquescent. Il donne un précipité blanc avec le nitrate d'argent, mais ne précipite pas par le chlorure barytique.

Préparation.

886. — On l'obtient en calcinant au rouge le phosphate sodique du commerce pour lui enlever tout son équivalent d'eau de combinaison ; le sel obtenu a alors pour composition :

$$Ph^2O^5 \left\{ \begin{array}{l} Na^2O \\ Na^2O \\ H^2O \end{array} \right. = Ph^2O^5 \left\{ \begin{array}{l} Na^2O \\ Na^2O. \end{array} \right.$$

L'opération s'exécute dans un creuset de platine, comme précédemment.

Le sel obtenu est mis en dissolution dans l'eau, puis on lui ajoute une solution claire de nitrate plombique jusqu'à cessation de précipité.

$$Ph^2O^5 \left\{ \begin{array}{l} Na^2O \\ Na^2O \end{array} \right. + 2\,Pb\,AzO^5 = 2\,(Na^2AzO^3) + Ph^2O^5 \left\{ \begin{array}{l} PbO \\ PbO. \end{array} \right.$$

Ce précipité n'est autre que du pyrophosphate de plomb. On le recueille sur un filtre, et après l'avoir parfaitement lavé, on le délaie dans un vase avec de l'eau distillée (fig. 341), puis on fait passer dans le liquide un courant d'acide sulfydrique.

Le plomb est complétement précipité à l'état de sulfure, tandis que le liquide renferme tout l'acide pyrophosphorique.

$$Ph^2O^5 \left\{ \begin{array}{l} PbO \\ PbO \end{array} \right. + 2\,H^2S = 2\,(PbS) + Ph^2O^5 \left\{ \begin{array}{l} H^2O \\ H^2O. \end{array} \right.$$

Par l'évaporation spontanée, ou par l'évaporation dans le vide de la liqueur, on obtient l'acide pyrophosphorique tel que nous l'avons décrit.

ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE.

887. — Cet acide est le plus important de ceux que forme le phosphore. Il donne avec les sels d'argent un précipité jaune soluble dans l'acide azotique, en sorte qu'il n'apparaît pas quand on emploie le nitrate d'argent. Il ne précipite ni l'albumine ni le chlorure de baryum.

Il peut cristalliser ; mais quand on le chauffe, il se fond en une masse vitreuse.

Par calcination on le transforme successivement en acide

pyrophosphorique, puis en acide métaphosphorique, mais jamais on ne peut l'amener à l'état d'anhydride phosphorique. En présence de corps ou de gaz réducteurs il attaque la platine.

888. *Préparation.* — On le prépare en oxydant le phosphore par de l'acide azotique; et comme la réaction est d'une violence assez considérable quand on fait usage du phosphore ordinaire, nous conseillons d'employer le phosphore rouge en poudre, ou sinon d'étendre l'acide nitrique de son volume d'eau.

On évapore ensuite la liqueur jusqu'à expulsion de l'acide nitrique en excès.

L'appareil se compose d'une cornue tubulée, à laquelle on adapte un récipient à col long dont la tubulure latérale est engagée dans le goulot d'un flacon (fig. 342).

La tubulure de la cornue porte un bouchon à l'émeril, afin d'obtenir une fermeture bien hermétique.

L'acide azotique étendu est introduit dans la cornue, puis on lui ajoute un morceau de phosphore par la tubulure qu'on entr'ouvre à cet effet, et on chauffe légèrement. Le phosphore se dissout assez promptement dans le début de l'opération. Dès qu'il a disparu, on ajoute de la même manière un second morceau de phosphore qui disparaît comme le précédent, puis un troisième et ainsi de suite, jusqu'à ce que la quantité d'acide azotique qui reste dans la cornue, ne puisse plus provoquer la dissolution ou l'oxydation du phosphore.

La distillation produite naturellement par le fonctionnement de l'appareil amène l'excès d'acide nitrique et d'eau à se condenser dans le récipient, tandis que l'acide phosphorique qui est un acide fixe et très dense, reste dans la cornue et devient bientôt sirupeux et incolore.

On continue son épuration en le chauffant dans une capsule de platine, puis en l'abandonnant à l'évaporation sous une cloche avec de l'acide sulfurique.

On obtient des cristaux prismatiques déliquescents durs et transparents d'acide orthophosphorique.

ARSENIC.

Densité de vapeur rapportée à l'air	10,37
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène . . .	150,
Densité à l'état solide	5,72
Un litre de vapeur d'arsenic pèse à 0° et à la pression 0,760	13,408

889. — Le nom *arsenic* vient du mot grec (ἄρσενικον) mâle.

Il se rencontre dans la nature à l'état d'acide arsénieux sous forme de petites masses bacillaires et fibreuses ou à l'état de sulfure (réalgar et orpiment).

Il présente beaucoup d'analogie avec le phosphore. Il n'a pas d'odeur, mais quand on le brûle au contact de l'air, il produit des vapeurs blanches et répand une odeur d'ail comme le phosphore. Comme ce dernier aussi, l'arsenic ne peut se conserver au contact de l'air; il perd son éclat métallique et se transforme en acide arsénieux. Quand on veut le lui rendre, il suffit de le plonger dans une dissolution de chlorure de chaux, il redevient brillant. On le conserve sous l'eau.

L'arsenic se sublime avec une extrême facilité, en produisant des cristaux rhomboédriques aigus, mais il faut le mettre à l'abri des atteintes de l'air qui le transforme en acide arsénieux.

Il se combine directement au chlore, au brome et à l'iode.

890. *Préparation.*—On obtient l'asenic en chauffant dans une cornue de verre de Bohême un mélange fait au préalable dans un mortier d'acide arsénieux, de charbon pulvérisé et de chaux éteinte.

A cette cornue on adapte une allonge (fig. 343) dont l'extrémité s'engage dans un récipient ; le mélange soumis à la température rouge laisse dégager l'arsenic qui se sublime dans le col de la cornue, ou dans l'allonge,sous forme de cristaux octaédriques, gris d'acier, en produisant un miroitement particulier dû à l'enduit qu'il forme sur le verre.

L'addition de la chaux au mélange traité a pour but de prévenir la volatilisation de l'acide arsénieux qui, se sublimant lui-même, tend à échapper à la réduction du carbone.

Expériences.

891. — 1° L'arsenic brûle dès qu'on le plonge dans le chlore.

Quelques grains d'arsenic lancés dans un flacon contenant du chlore sec, s'enflamment en produisant des vapeurs blanches qui se résolvent en un liquide limpide qui n'est autre que le chlorure d'arsenic.

2° Il brûle à l'air avec une flamme bleue.

Il suffit pour le démontrer de chauffer fortement un fragment de verre et d'y déposer alors un grain d'arsenic ; il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue en répandant des vapeurs blanches épaisses.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ. — ARSÉNAMINE. AsH^3.

Densité par rapport à l'air	2,695
Densité par rapport à l'hydrogène	39
Un litre de ce gaz à 0° et à la pression 0,760 pèse . .	3,485

892. — Les propriétés de l'hydrogène arsénié sont analogues à celles de l'hydrogène phosphoré. C'est un gaz peu soluble dans l'eau, brûlant avec une flamme blanchâtre et livide en produisant de l'anhydride arsénieux et un dépôt d'arsenic analogue au phosphore rouge. Il se combine avec l'oxygène en donnant lieu à une forte détonation. Il est extrêmement vénéneux.

Il se dissout dans 5 fois son volume d'eau purgé d'air sans se décomposer, mais au contact de l'air, cette solution abandonne de l'arsenic métalloïdique.

Ce gaz, dégagé au travers d'un tube effilé, et enflammé à sa sortie du tube, dépose sur une plaque de porcelaine que l'on offre à la flamme, une tache noire brillante d'arsenic métalloïdique, soluble dans l'hypochlorite de soude (eau de javelle), tandis que celle d'antimoine ne s'y dissout pas.

893. *Préparation.*—1° On obtient l'hydrogène arsénié en décomposant l'eau à froid, par l'acide sulfurique et l'arséniure zincique:

$$Zn^5As^2 + 3H^2SO^4 = 2H^3As + 3ZnSO^4.$$

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures, comme pour la préparation de l'hydrogène (fig. 344). On verse l'acide

sulfurique par le tube à entonnoir au fur et à mesure du besoin, sur l'eau et l'arséniure zincique introduits dans le flacon.

Le gaz se reçoit sur la cuve à eau.

Quant à l'arséniure zincique, on l'obtient en fesant fondre du zinc dans un creuset de terre, puis en projetant dans le métal en fusion de l'arsenic métalloïdique réduit en poudre, et brassant le mélange avec une baguette de fer.

Lorsque le brassage est terminé, on coule le produit fondu sur une dalle et on le brise en morceaux.

894. *Traitement du résidu.*— Le résidu de l'opération n'est que le sulfate de zinc qu'on traite comme nous l'avons dit au n° 750.

895. — 2° On l'obtient encore en traitant par l'acide chlorhydrique et la chaleur, l'arséniure d'étain obtenu comme l'arséniure zincique, en fesant fondre de l'étain et y projetant de l'arsenic métalloïdique :

$$Sn^3As^2 + 6ClH = 3SnCl^2 + 2H^3As.$$

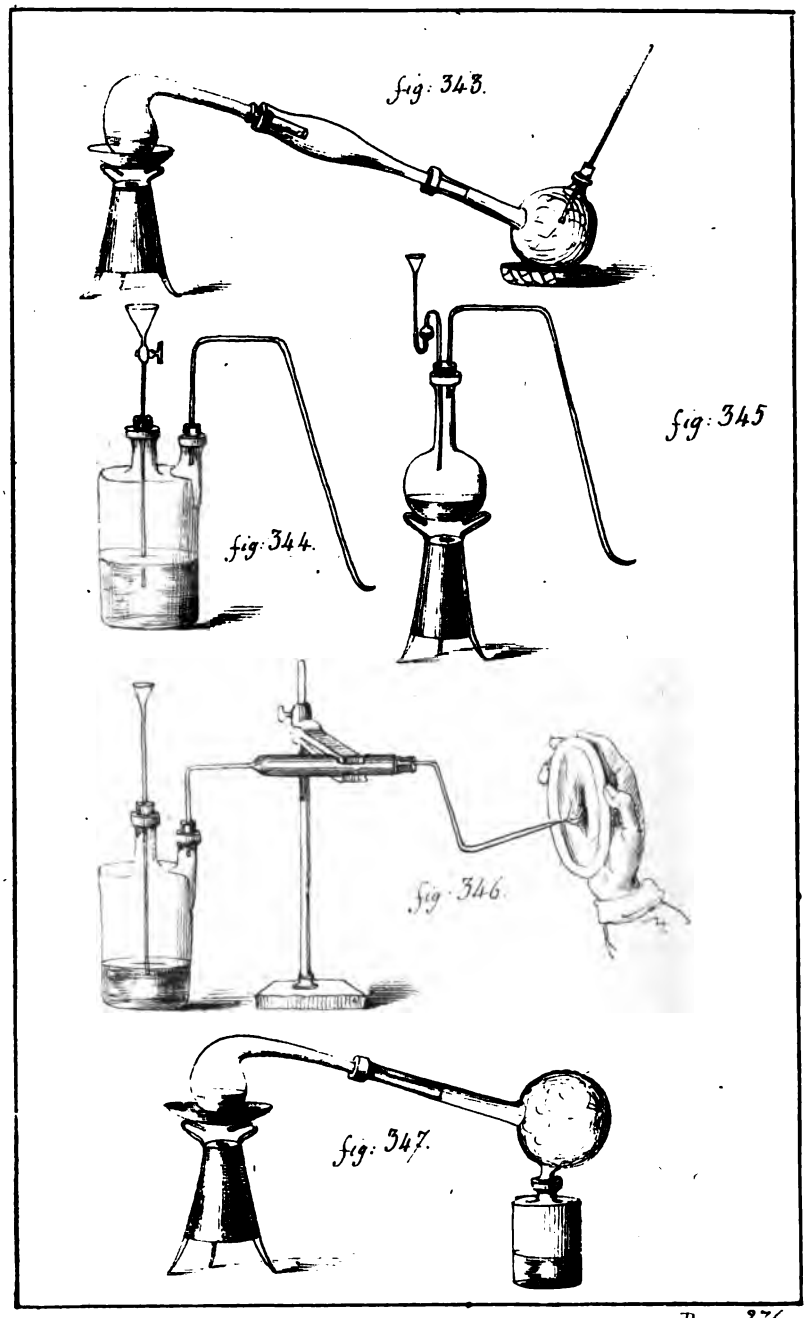
L'appareil se compose simplement d'un ballon contenant l'arséniure stannique et un peu d'eau ; il est pourvu d'un tube en S (fig. 345) pour amener l'acide chlorhydrique nécessaire et d'un tube de dégagement pour amener le gaz sur la cuve à eau où on le recueille.

896. *Traitement du résidu.*—Le bichlorure d'étain qui se trouve en dissolution dans le ballon, renferme un peu de chlorured'arsenic dont il faut le débarrasser ; il est évaporé à sec puis traité par l'acide nitrique concentré qui transforme l'étain en oxyde stannique insoluble, et laisse dissous l'arsenic qu'il avait entraîné. On reprend la masse par l'eau, puis on filtre. Dans la liqueur filtrée on fera passer de l'acide sulfhydrique pour précipiter l'arsenic, à l'état de trisulfure d'arsenic, tandis que l'oxyde stannique restera sur le filtre.

Expérience.

897. — On présente à un jet d'hydrogène arsénié enflammé (fig. 346) une soucoupe de porcelaine. On obtient immédiatement une tache noire brillante d'arsenic métalloïdique qui se dépose.

Planche 46.



CHLORURE D'ARSENIC. $AsCl^3$.

Densité par rapport à l'air	6,3
Densité par rapport à l'hydrogène. .	90,97
Densité à l'état liquide	2,05

898. — C'est un liquide, incolore, oléagineux, volatil, qui entre en ébullition à 134 degrés. Il répand à l'air d'abondantes vapeurs blanches extrêmement vénéneuses et très-dangereuses à respirer.

899. *Préparation.*— On l'obtient en fesant passer un courant de chlore sec, sur de l'arsenic chauffé, et condensant le produit formé:

$$As^2 + 3Cl^2 = 2AsCl^3.$$

L'appareil est identique à ceux qui ont servi à préparer le chlorure de soufre et le chlorure de phosphore (nos 825 et 878). Nous n'y reviendrons donc plus.

ACIDE ARSÉNIQUE. H^3AsO^4.

Densité de l'anhydride arsénique fondu. . . 3,734.

900. — Il existe à l'état d'anhydride et a alors pour formule As^2O^5. Seulement il n'est pas, comme l'anhydride phosphorique, produit par la combustion de l'arsenic à l'air. Cette combustion ne donne lieu qu'à l'anhydride arsénieux. As^2O^3. L'oxydation doit donc être plus énergique. On arrive à l'obtenir en chauffant au rouge naissant l'acide arsénique ou orthoarsénique ainsi que les acides méta et pyro arséniques.

Il se présente alors sous forme de masse blanche amorphe.

Il produit trois acides comme l'anhydride phosphorique.

901. — L'acide arsénique (orthoarsénique) est un liquide incolore, sirupeux, très caustique et très vénéneux.

902. *Préparation.*— On l'obtient en traitant l'anhydride arsénieux par de l'eau régale très riche en acide nitrique, et évaporant jusqu'à ce que le liquide de la cornue soit devenu incolore et sirupeux.

L'appareil se compose d'une cornue dans laquelle on introduit l'anhydride arsénieux et l'eau régale. On lui adapte un récipient

à col long dont la tubulure latérale s'engage dans le goulot d'un flacon (fig. 347). L'excès d'acide distillé et l'acide arsénique reste dans la cornue. On continue l'évaporation de l'acide arsénique dans une capsule de platine.

SULFURES D'ARSENIC. As^2S^3.

TRISULFURE D'ARSENIC. (ORPIMENT).

903. — Ce sulfure correspond à l'anhydride arsénieux.

Sa densité est 3,459. Il est fusible et distille vers 700 degrés.

Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme pâle. L'ammoniaque le dissout très facilement.

904. *Préparation.* — On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'anhydride arsénieux faite dans l'acide chlorhydrique étendu.

$$As^2O^3 + 3H^2S = As^2S^3\downarrow + 3H^2O,$$

La dissolution d'anhydride arsénieux est faite dans un vase de Berlin, en chauffant légèrement l'acide chlorhydrique étendu; si elle n'est pas claire on la filtre, puis on y amène jusqu'à saturation de l'acide sulfhydrique gazeux, obtenu comme nous l'avons exposé au n° 791. — Le précipité jaune orangé obtenu, est lavé à l'eau distillée, filtré puis desséché.

PENTASULFURE D'ARSENIC. As^2S^5.

905. — Il est jaune pâle, facilement fusible, et se sublime sans altération à l'abri de l'air. Il se dissout très facilement dans les hydrates alcalins et dans les sulfures alcalins en donnant des sulfarséniates.

906. *Préparation.* — On l'obtient en décomposant la solution étendue d'un sulfarséniate alcalin, par de l'acide chlorhydrique étendu :

$$2K^3AsS^4 + 6HCl = As^2S^5\downarrow + 3H^2S + 6ClK.$$

On verse goutte à goutte l'acide chlorhydrique étendu, dans la dissolution claire de sulfarséniate de potasse, placée dans un

vase de Berlin. On fait chauffer la liqueur, dès que la précipitation paraît complète, puis on filtre pour séparer le produit formé. On le lave à l'eau distillée puis on le dessèche.

On l'obtient encore en fesant fondre du trisulfure d'arsenic avec du soufre.

Remarque. — Le procédé du n° 903 peut être pratiqué comme suit : On fait une dissolution d'arséniate potassique dans l'eau distillée, puis on lui ajoute de l'acide chlorhydrique, de façon à acidifier franchement la liqueur.

On verse alors du sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite complétement le pentasulfure d'arsenic.

On le distingue du trisulfure, en le dissolvant dans l'ammoniaque et en versant dans la dissolution, du nitrate d'argent qui donne d'abord un précipité de sulfure d'argent qu'on filtre.

Dans la liqueur filtrée qui contient l'arséniate d'argent soluble, grâce à l'ammoniaque, on verse goutte à goutte de l'acide nitrique, et on fait apparaître le précipité rouge brique d'arséniate d'argent. Ce précipité est soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

Le précipité formé par le trisulfure dans les mêmes conditions, donnerait de l'arsénite d'argent jaune devenant rapidement gris.

ANTIMOINE.

Densité . . . . . 6,702 à 6,86.

907. — L'antimoine est brillant ; il a l'éclat métallique d'une couleur gris bleuâtre ; présente une texture lamelleuse ou à grains cristallins, qui le rend très cassant et très facile à pulvériser.

Il fond à 430 degrés et se volatilise au blanc. Sa vapeur brûle en présence de l'air. A la température ordinaire, il s'enflamme dans le chlore. L'acide nitrique le change en acide antimonique.

Ses propriétés chimiques sont analogues à celles de l'arsenic.

908. *Préparation.* — On obtient l'antimoine pur en décomposant à chaud le sulfure d'antimoine par le fer métallique:

$$Sb^2S^3 + 3Fe = 3SFe + Sb^2 \uparrow.$$

On fait un mélange intime dans un mortier de sulfure d'antimoine et de fer porphyrisé et on l'introduit dans un creuset brasqué avec les précautions signalées au n° 262.

Le creuset est chauffé au rouge dans un fourneau de calcination. L'opérateur veille à donner un coup de feu énergique vers la fin de la fusion, puis il retire le creuset et le laisse refroidir.

Après refroidissement, on retire un culot bien fondu d'antimoine métallique, qui s'isole très bien de la masse noire de sulfure de fer qui le recouvre.

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ OU STIBIÉ, STIBAMINE. H^3Sb.

909. — C'est un gaz incolore, inodore (quand il est exempt d'hydrogène arsénié), insoluble dans l'eau. Il est presque toujours mélangé à une assez notable proportion d'hydrogène libre. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre éclairante en émettant des vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine.

907. *Préparation.* — On l'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique l'antimoniure de zinc :

$$Zn^3Sb^2 + 6HCl = 3ZnCl^2 + 2H^3Sb \uparrow.$$

L'appareil se compose d'un ballon dans lequel on introduit l'antimoniure de zinc, et auquel on adapte un tube en *S* pour amener l'acide chlorhydrique nécessaire, et un tube de dégagement pour conduire le gaz sur la cuve à eau (fig. 348).

L'antimoniure de zinc s'obtient en fesant fondre dans un creuset 1 partie d'antimoine pour 2 parties de zinc, et coulant sur une dalle l'alliage liquide.

910. — *Remarque.* — En provoquant la combustion du gaz à l'extrémité d'un tube effilé (comme pour l'hydrogène arsénié), on obtient, sur une soucoupe de porcelaine, des tâches noires bleuâtres d'antimoine, insolubles dans l'hypochlorite sodique tandis que les tâches d'arsenic s'y dissolvent complétement.

CHLORURES D'ANTIMOINE.

TRICHLORURE D'ANTIMOINE. $SbCl^3$.

Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène. .	116,60
Densité à l'état liquide	2,675

911. — Il est connu sous le nom de *Beurre d'antimoine*. Il bout à 225 degrés. Il est solide, transparent et incolore. Il fond à 73 degrés 2 dixièmes. Il se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, et forme une solution incolore, de laquelle, une addition d'eau précipite la *poudre* blanche d'*Algaroth*.

912. *Préparation*.— On l'obtient en fesant passer un courant de chlore sec sur de l'antimoine chauffé en excès, et condensant le produit formé. — Voir l'appareil analogue aux numéros 825 et 878.

PENTACHLORURE D'ANTIMOINE. $SbCl^5$.

913.— Liquide jaunâtre répandant des fumées blanches à l'air, se prenant en masse cristalline à 0 degré.

914. *Préparation*.— On l'obtient en fesant passer un courant rapide de chlore sec sur de l'antimoine chauffé non en excès, ou sur le trichlorure, et condensant le produit formé.

Même appareil que plus haut.

OXYDE D'ANTIMOINE. Sb^2O^3.

915. — Cet oxyde se trouve dans la nature en prismes orthorhombiques et en octaèdres réguliers. La densité des cristaux prismatiques est de 3,72

Celle des cristaux octaédriques. 5,11

916. — *Préparation*. — On l'obtient en oxydant le métal à l'air à une haute température. L'opération se fait dans deux creusets que l'on superpose, et dont le supérieur est percé d'une ouverture qui donne accès à l'air (fig. 349). On les chauffe au rouge dans un fourneau, et après refroidissement, on trouve le métal converti partiellement en aiguilles brillantes que les anciens nommaient *fleurs argentines d'antimoine*. — Ce corps n'a guère d'importance.

ACIDE ANTIMONIQUE.

917. — L'antimoine donne lieu à un acide antimonique qui,

calciné légèrement, produit à son tour l'anhydride antimonique dont la formule est Sb^2O^5.

918. — *Préparation.* — On obtient l'acide antimonique en traitant l'antimoine en poudre, par de l'acide nitrique concentré ou par de l'eau régale riche en acide nitrique. L'opération se fait dans une capsule de porcelaine. On chauffe jusqu'à ce que toute trace métallique ait disparu, puis on reprend la masse par de l'eau et on filtre.

Le résidu insoluble est une poudre blanche qui est de l'acide antimonique hydraté, dont une légère calcination produit l'anhydride antimonique.

Ainsi obtenu, il ne sature qu'un équivalent de base et devrait porter le nom d'acide *méta-antimonique.*

919. — Quand on traite le perchlorure d'antimoine par l'eau, il se forme aussi de l'acide antimonique dont le pouvoir de saturation permet de prendre deux équivalents de base.

SULFURE D'ANTIMOINE.

PROTOSULFURE D'ANTIMOINE. Sb^2S^3.

920. — Ce sulfure correspond au protoxyde d'antimoine Sb^2O^3. Il existe dans la nature sous forme cristalline. On le nomme *stibine.* Quand il est amorphe, il se présente en masse floconneuse jaune orangé soluble dans le sulfhydrate ammonique et dans les sulfures alcalins, mais insoluble dans l'ammoniaque. Sa densité est de 4,2.

Ce sulfure jouit de la propriété de donner avec certaine quantités d'oxydes des produits très employés dans l'industrie. *Le verre d'antimoine, le foie d'antimoine* et le *crocus.*

Ainsi le verre d'antimoine est un mélange de 1 partie de sulfure d'antimoine et de 8 parties d'oxyde d'antimoine. Ce corps sert à colorer le verre en jaune.

Le crocus contient 8 parties d'oxyde pour 2 de sulfure, il est jaune rougeâtre.

Le foie d'antimoine contient 4 parties de sulfure pour 8 d'oxyde, il est d'un brun foncé, opaque.

Ces deux derniers produits servent à préparer l'émétique.

921. *Préparation.* — On obtient le protosulfure d'antimoine

amorphe, en fesant passer à saturation un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de chlorure d'antimoine. On obtient un précipité jaune orangé de sulfure d'antimoine hydraté ; on le filtre, le lave et le desssèche parfaitement, si on veut l'avoir anhydre, on le fond et on le coule dans l'eau froide.

922. — Il existe aussi un pentasulfure d'antimoine qu'on peut préparer en décomposant par un acide le sulfo antimoniate de potasse comme on a fait pour le pentasulfure d'arsenic n° 903.

ACIDE BORIQUE. H^3BoO^3.

Densité de l'acide cristallisé	1,48
» de l'acide fondu	1,83

923. — Quand il est pur, il se présente en écailles nacrées, un peu grasses au toucher, sans odeur ni saveur. Il exige pour se dissoudre 35 parties d'eau à 10 degrés ou 25 parties d'eau à 20 degrés ou 12 $\frac{1}{2}$ parties à cent degrés. Il se dissout dans l'alcool et la solution alcoolique brûle avec une flamme verte. (Il y a formation d'éther borique.)

Chauffé dans un creuset de platine à une température voisine du rouge, il se transforme en anhydride borique sous forme d'un verre transparent dont la formule est . . . . . Bo^2O^3.

Il agit avec beaucoup de force et déplace la plupart des acides à une haute température, tandis qu'à froid il est déplacé par eux.

924. — *Préparation.* — On obtient l'acide borique en fesant une dissolution de 1 partie de borate sodique dans 2 $\frac{1}{2}$ parties d'eau bouillante et ajoutant à la dissolution claire de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur soit franchement acide. L'acide borique se précipite par refroidissement :

$$Na^2Bo^4O^7 + 2\,ClH + 5\,H^2O = 2\,NaCl + 4\,H^3BoO^3\downarrow.$$

La dissolution de borate sodique est introduite dans une éprouvette haute et étroite pour pouvoir la refroidir plus aisément en la plongeant dans l'eau froide (fig. 350).

Après dépôt, on décante la liqueur claire et on redissout de nouveau les cristaux d'acide borique dans l'eau bouillante. Enfin par refroidissement, on obtient des cristaux très purs d'acide borique.

Expérience.

925. — On dissout une partie de ces cristaux dans de l'alcool puis on décante la dissolution alcoolique dans une capsule de porcelaine et on l'enflamme. On remarque la belle couleur verte de la flamme.

ANHYDRIDE ET ACIDE SILICIQUES. SiO^2.

926. — Il est très répandu dans la nature : le cristal de roche ou quartz est de l'anhydride silicique pur. Il cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Il est amorphe sous la forme de sable.

Au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, il subit la fusion visqueuse ; tandis qu'il est infusible au feu de forge.

Il est inattaquable par tous les acides, excepté par l'acide fluorhydrique. A chaud, il se combine avec les bases énergiques en donnant des silicates, dont on sépare l'acide silicique à froid par une simple addition d'acide chlorhydrique ou mieux de chlorure ammonique.

Comme l'acide borique, il a une extrême fixité à chaud, tandis qu'à froid les autres acides le déplacent facilement.

927. *Préparation de l'acide silicique.* — On l'obtient en fesant fondre dans un creuset de platine (voir n° 243), un mélange intime fait dans un mortier de 1 partie de quartz pulvérisé finement et de 4 à 5 parties de carbonate potassique.

Le produit de la fusion est un silicate potassique qu'on fait dissoudre dans de l'eau chaude. Dans la dissolution claire, on verse alors de l'acide chlorhydrique et un peu de chlorure ammonique qui facilite la précipitation de l'acide silicique. Celui-ci se précipite sous forme gélatineuse, on le recueille sur un filtre, le lave puis le dessèche parfaitement.

928. — *Observation.* — On arrive à broyer le quartz en opérant comme cela a été dit au n° 53, par l'intermédiaire de la chaleur.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE. H^2SiFl^6.

929. Il n'existe ou n'est connu qu'en dissolution dans l'eau. Il commence à être employé pour donner de la dureté aux murailles (silicatisation). Il sert aussi de réactif pour certains sels.

Planche 47

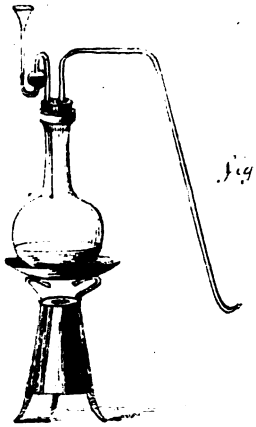


fig. 348

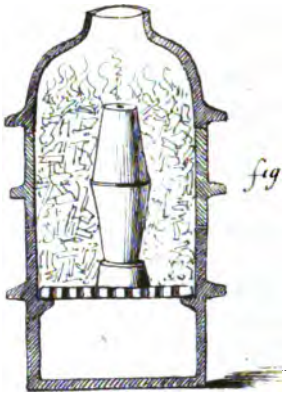


fig 349

fig. 350

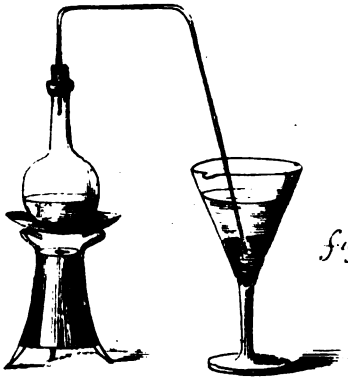


fig. 351.

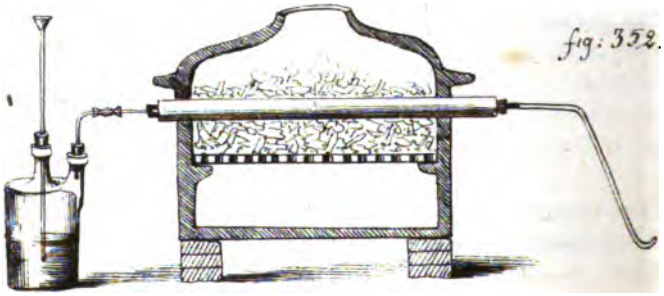
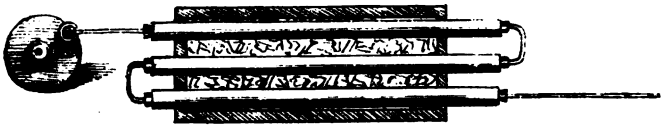


fig. 352.



— Ainsi il précipite les solutions barytiques et non les strontiques. Il précipite de même les solutions potassiques et non les sodiques.

930. *Préparation.* — On l'obtient en chauffant doucement dans un ballon en verre (fig. 351), un mélange intime de spath fluor et de sable blanc, arrosé d'acide sulfurique.

Le gaz est amené dans un verre à pied contenant du mercure recouvert par de l'eau distillée, et de manière à ce que le tube ne traverse que le mercure (on place l'eau distillée après que l'appareil a été entièrement disposé pour la marche). Le gaz traverse donc le mercure avant d'être en contact avec l'eau ; de cette manière, il peut se décomposer sans que la silice mise à nu vienne obstruer le tube.

L'eau devient promptement un magma. On la reprend sur un filtre pour séparer la silice du liquide et on évapore ce dernier pour concentrer la solution d'acide hydrofluosilicique.

CARBONE. *C.*

931. — Il existe diverses variétés de carbone savoir :

1° Le carbone cristallin : *Diamant*, *Graphite.*

2° Le carbone amorphe qui peut être

naturel :	ou artificiel :
Anthracite.	*Charbon de bois.*
Houille.	*Coke.*
Lignite.	*Charbon de cornue.*
Tourbe.	*Id. de sucre ou de fécule.*
	Id. de noir de fumée.
	Noir animal.

—

Tous les charbons n'ont pas les mêmes propriétés au même degré ; ainsi le charbon de bois jouit plus particulièrement de la propriété absorbante et désinfectante, et le charbon d'os ou noir animal, de la propriété décolorante. Leur densité varie aussi. Le diamant a pour densité 3, 5 environ, le graphite 2,20 ; le coke ou le charbon pulvérisé, 1,60 à 2.

932. *Préparations.* — 1° On obtient du carbone pur en calcinant en

vase clos, c'est-à-dire dans un creuset de terre fermé, porté au rouge, de la fécule bien pure. Après refroidissement on retire du creuset un charbon poreux, très léger, présentant un éclat adamantin très prononcé.

2° On l'obtient sous forme de noir animal, en calcinant en vase clos comme plus haut des os grossièrement pulvérisés, et privés de matières grasses. Après calcination, et quand ces os sont refroidis, on les introduit dans un mortier de fonte où on les broie finement; puis on les traite par de l'eau chaude aiguisée d'acide chlorhydrique qui dissout les sels calcaires, formant la partie minérale constitutive des os, comme nous l'avons vu au n° 872. — Après une demi heure de chauffe, on filtre et on lave parfaitement à l'eau distillée le précipité noir qui n'est autre que le noir animal pur.

Les os fournissent aussi 55 à 65 p. c. de noir animal.

OXYDE DE CARBONE. *CO*.

Densité par rapport à l'air	0,967
Densité par rapport à l'hydrogène.	14,0
Poids de la molécule *CO* (poids de 2 vol.)	28,0
Un litre de ce gaz à 0° et à la pression 0.760 pèse . . .	1,250

933.— L'oxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et permanent. Il est neutre et ne trouble pas l'eau de chaux, ce qui le distingue de l'anhydride carbonique. Il éteint les corps en combustion, mais il brûle à l'air avec une flamme bleue en formant du gaz carbonique. — Il est insoluble dans l'eau, et très vénéneux.

934. *Préparations*. — 1° On peut obtenir l'oxyde de carbone en décomposant l'anhydride carbonique par du charbon chauffé au rouge. La formule donne :

$$CO^2 + C = 2CO\uparrow.$$

L'appareil se compose de trois tubes de fer posés parallèlement sur un fourneau à reverbère, et contenant des morceaux de charbon de bois bien choisis. Ces tubes sont reliés entre eux, avec des tubes de verre armés de bouchons (fig. 352), et sont en communication avec un appareil à produire l'anhydride car-

bonique. Un tube de dégagement amène le gaz sur la cuve à eau. On chauffe le fourneau avec du charbon de bois et du coke.

Dès que les tubes sont rouges de feu, on procède au dégagement d'anhydride carbonique en versant dans l'eau qui surnage le carbonate calcique un peu d'acide chlorhydrique.

Le gaz parcourt les tubes remplis de charbon rouge et abandonne de son oxygène, pour former l'oxyde de carbone qu'on recueille.

Bien que ce procédé soit simple et facile à exécuter, il faut cependant dire que le charbon de bois absorbant facilement l'humidité de l'atmosphère, il se produit toujours un peu d'hydrogène et d'hydrogène carboné qui se mélangent à l'oxyde de carbone.

2° On peut l'obtenir parfaitement pur en décomposant par l'acide sulfurique et la chaleur soit l'acide oxalique, soit le bioxalate potassique ou *sel d'oseille* :

$$H^2C^2O^4 + H^2SO^4 = H^2O + H^2SO^4 + CO\uparrow + CO^2\uparrow.$$

L'appareil se compose d'un ballon dans lequel on introduit l'acide oxalique ou le bioxalate de potasse en poudre ou en morceaux. Il est pourvu d'un tube en *S* pour amener l'acide sulfurique nécessaire à la réaction, et d'un flacon laveur dans lequel on introduit une solution de potasse caustique destinée à retenir l'anhydride carbonique qui se produit en même temps que l'oxyde de carbone. Le gaz est reçu sur la cuve à eau.

Expériences.

935. — 1° Une cloche remplie de ce gaz donne une belle flamme bleue quand on en approche un corps allumé.

2° L'oxyde de carbone se combine avec l'oxygène à une haute température, en produisant l'anhydride carbonique.

On introduit dans un petit flacon bouché à l'émeril la moitié de la contenance de chacun des gaz, oxyde de carbone et oxygène. On enveloppe d'un linge le flacon ainsi préparé et on approche du goulot une bougie allumée qui donne lieu tout à coup à une flamme jaunâtre et à une forte détonation.

ACIDE OU ANHYDRIDE CARBONIQUE. CO^2.

Densité rapportée à l'air	15,29
Densité rapportée à l'hydrogène	22,
Poids de la molécule CO^2 (poids de 2 volumes) . .	44,
Poids du litre de ce gaz à 0° et à la pression 0,760 .	1,976

936. — L'acide carbonique est un gaz incolore, doué d'une odeur faiblement piquante et non permanente. Il communique à l'eau une saveur aigrelette, et possède une assez forte densité.

Il est soluble dans l'eau:

A 0 degré l'eau en dissout 1,8 de son volume.

A 20 degrés elle n'en dissout que 0,9 de son volume.

On peut liquéfier l'acide carbonique à la température de 0 degré et à la pression de 36 atmosphères.

C'est un acide faible qui éteint les corps en combustion et qui détermine dans l'eau de chaux un précipité blanc qui est soluble dans un excès d'acide carbonique.

937. *Préparation.*—On l'obtient en décomposant le carbonate calcique (variété marbre blanc) par de l'acide chlorhydrique étendu:

$$CaCo^3 + 2HCl = CaCl^2 + H^2O + CO^2\uparrow$$

L'appareil se compose d'un petit flacon à deux tubulures dans lequel on introduit de l'eau distillée et des morceaux de marbre blanc. Un tube à entonnoir sert à verser l'acide nécessaire à la réaction; un tube de dégagement amène le gaz sur la cuve à eau. (fig. 353).

Le résidu est du chlorure calcique qu'on évapore, et fait cristalliser.

On obtient des prismes hexagonaux terminés par des pyramides.

Expériences.

638. — 1° L'acide carbonique éteint les corps en combustion et asphyxie les animaux qu'on plonge dans ce gaz.

Il suffit d'introduire dans un flacon de ce gaz une bougie allumée, puis une mouche, pour constater ces faits.

2° L'acide carbonique est plus pesant que l'air.

En effet, en juxtaposant deux cloches dont l'une vide supérieure, l'autre pleine d'acide carbonique et inférieure (fig. 354), puis faisant faire bascule à ces cloches, on trouvera le gaz dans la cloche qui était vide tandis que l'air aura pris la place de l'acide carbonique dans la cloche supérieure.

3° Dans l'action de la respiration, l'homme rejette de l'acide carbonique.

On insuffle l'air des poumons par un long tube dont l'extrémité plonge dans un verre contenant de l'eau de chaux. L'eau ne tarde pas à blanchir et à se charger de carbonate de chaux qui se dépose.

4° L'acide carbonique est un des produits constants de la combustion. On introduit dans un ballon une mèche trempée d'huile et allumée. Elle ne tarde pas à s'éteindre. On la retire alors et on introduit dans le flacon de l'eau de chaux, qui précipite à l'instant du carbonate calcique.

SULFURE DE CARBONE. CS^2.

Densité à 0°	1,293
Densité de vapeur correspondant à 2 volumes . . .	2,67

939. — C'est un liquide incolore très mobile et très réfringent. Il est doué d'une odeur forte et fétide. A 15 degrés, sa densité est de 1,271. Il bout à 46 degrés.

Il dissout l'iode, le soufre, le phosphore, le camphre et se mélange avec les huiles essentielles, les huiles grasses, l'alcool et l'éther. Il dissout le caoutchouc mais, pour cet usage, il vaut mieux employer un mélange de 100 parties de sulfure pour 5 parties d'alcool. Il s'enflamme à l'air très vivement et brûle avec une flamme bleue, en produisant les acides carbonique et sulfureux.

940. — *Préparation.* On l'obtient en faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon chauffé au rouge et condensant le produit formé.

A cet effet, on remplit un tube de porcelaine de braise concassée et on le place dans un fourneau à réverbère au milieu de charbons ardents (fig. 355). On prend soin d'incliner légèrement

le fourneau vers l'orifice de sortie auquel on adapte une allonge recourbée conduisant dans de l'eau distillée le liquide qui distille. Par l'ouverture antérieure fermée à l'aide d'un bon bouchon, on introduit de temps à autre des morceaux de soufre. Le sulfure de carbone se produit et va se condenser sous l'eau du flacon réfrigérant, qu'on refroidit avec de la neige ou un mélange salin.

On redistille ensuite au bain-marie le produit séparé de l'eau par syphonage, pour l'obtenir parfaitement pur.

HYDROGÈNE BICARBONÉ OU ÉTHYLÈNE OU GAZ OLÉFIANT. C^2H^4.

Densité par rapport à l'air	0,978
Densité par rapport à l'hydrogène.	.
Un litre de ce gaz à 0 degré et à la pression 0.760 pèse .	1,264

941. — C'est un gaz incolore, d'une légère odeur éthérée ou empyreumatique, sans saveur, irrespirable, brûlant avec une flamme très-éclairante, et en déposant du carbone.

Il peut se liquéfier à une température de — 110 degrés et sous une forte pression.

Il est peu soluble dans l'eau ; mais il est soluble dans l'alcool, l'éther et les carbures liquides.

Il est neutre aux réactifs colorés.

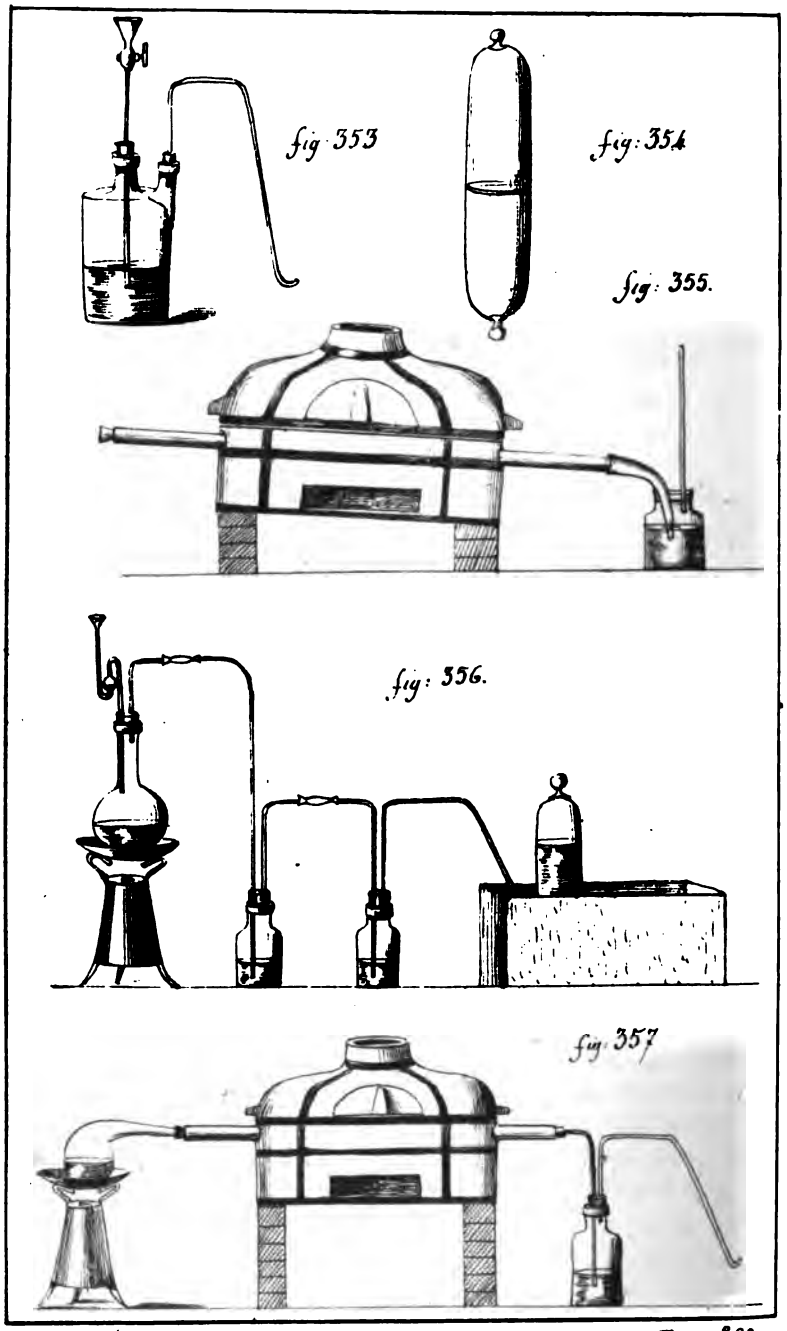
942. *Préparation.* — On l'obtient en chauffant dans un ballon pourvu d'un tube en *S* et d'un flacon laveur, un mélange de 1 partie d'alcool pour 4 parties d'acide sulfurique. (40 gr. d'alcool pour 160 gr. d'acide sulfurique.)

L'alcool perd son eau sous l'influence de l'acide sulfurique :

$$C^2H^6O = C^2H^4 \uparrow + H^2O.$$

On introduit d'abord l'alcool dans une capsule, puis on lui ajoute petit à petit l'acide sulfurique nécessaire, en ayant soin de bien agiter le mélange qui s'échauffe assez fortement. Dès que le mélange est refroidi, on l'introduit dans le ballon en ajoutant une pincée de sable, destiné à combattre l'effervescence qui se produit toujours pendant l'opération (fig. 356).

Planche 48



Comme il peut se faire que la réaction donne naissance à un peu d'anhydride sulfureux et d'anhydride carbonique, on place dans le flacon laveur une dissolution de potasse caustique qui fixe ces deux gaz, sans agir sur l'hydrogène bi-carboné.

Parfois même on ajoute à l'appareil un second flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré pour arrêter les vapeurs d'éther qui peuvent se former. — Le gaz est reçu sur la cuve à eau.

Expériences.

943. — Enflammer une cloche de ce gaz.

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ. CH^4.

FORMÈNE OU GAZ DES MARAIS.

Densité par rapport à l'air	0,556
Un litre de ce gaz à 0° et à la pression 0,760 pèsera . .	0,719

944. — C'est un gaz permanent, incolore sans odeur ni saveur, peu soluble dans l'eau.

A 0 degré, 100 volumes d'eau dissolvent 5,450 volumes de ce gaz.

L'alcool en dissout la moitié de son volume.

Il brûle avec une flamme jaunâtre peu éclairante.

945. *Préparation.*—1° On obtient le gaz des marais en décomposant la vapeur d'alcool ou celle d'acide acétique, par la chaleur:

$$C^2H^4O^2 = CH\uparrow + CO^4\uparrow.$$

L'appareil se compose d'un tube de fer dans l'intérieur duquel on introduit des fragments de porcelaine brisée, pour multiplier la surface de chauffe. A l'extrémité de ce tube est fixée une cornue contenant l'acide acétique qu'il faudra reduire en vapeurs (fig. 357). A l'autre extrémité se trouve fixé un flacon laveur contenant de la potasse caustique en solution pour fixer l'anhydride carbonique ; puis vient le tube de dégagement qui amène le gaz sur la cuve à eau.

Le tube de fer est chauffé au rouge dans un fourneau à réverbère, et dès que la température est suffisante on vaporise l'acide acétique ou l'alcool.

Nous conseillons l'emploi de l'acide acétique plutôt que celui de l'alcool parce que, en cas d'accident, les vapeurs d'alcool peuvent s'enflammer et produire de graves brûlures.

946. — 2° On l'obtient encore en traitant par la chaleur dans une cornue de verre pourvue d'un tube de dégagement, un mélange d'une partie d'acétate de soude anhydre et de 2 parties de chaux sodée ou 2 parties de potasse caustique et de chaux vive.

On explique la production de ce gaz par la décomposition de l'acide acétique qui, sous l'influence des alcalis, perd deux équivalents d'anhydride carbonique qui s'unissent aux bases pour former des carbonates :

$$C^2H^3KO^2 + KHO = CH^4\uparrow + K^2CO^3.$$

Expériences.

947. — Enflammer une cloche de ce gaz.

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES.

948. — Les oxydes se divisent en un certain nombre de groupes.

1° Les oxydes basiques. Formule : MO, M^2O.

(M étant le corps métallique.)

Quand on met ces oxydes en contact avec un acide, ils se combinent avec celui-ci et le saturent complétement en produisant un dégagement de chaleur considérable.

Ainsi quand on verse, sur de la baryte, de l'acide sulfurique, l'oxyde barytique devient incandescent et la réaction est des plus énergiques. Il faut placer la baryte caustique sur une brique et ne laisser tomber l'acide sulfurique que goutte à goutte en se servant d'une pipette de verre (fig. 358).

La potasse, la soude, la baryte, l'oxyde d'argent, l'oxyde de plomb, sont des oxydes basiques très caractérisés.

2° Les oxydes indifférents. Formule : MO et MO^2.

949. — Ces oxydes sont ainsi nommés parce qu'ils se combinent indifféremment avec les acides et avec les bases. Tantôt ils jouent le rôle de base, tantôt celui d'acide.

Ainsi l'oxyde de zinc se combine avec l'acide sulfurique et forme le sulfate de zinc. Le même oxyde se combine également avec l'hydrate de potasse et donne le zincate de potasse.

L'alumine Al^2O^3 est dans le même cas, il forme le sulfate d'alumine ou l'aluminate de potasse.

Pour démontrer ces faits, on ajoute à de l'eau très légèrement acidulée d'acide sulfurique, de l'oxyde zincique jusqu'à refus de dissolution, même avec l'application d'une douce chaleur. On opère dans un tube d'essai (voir n° 389). On obtient le sulfate de zinc.

Dans cette dissolution, on verse goutte à goutte de la potasse hydratée jusqu'à précipitation à peu près complète de l'oxyde de zinc. On filtre et on lave parfaitement à l'eau distillée le précipité obtenu. Puis on verse sur ce précipité de l'hydrate potassique en excès qui redissout l'oxyde de zinc en donnant le *zincate potassique*.

3° Oxydes acides. Formule MO^2, MO^3, M^2O^7.

950.—Ce sont ceux qui renferment assez d'oxygène pour devenir de véritables acides. Ainsi le manganèse forme avec l'oxygène l'acide manganique qui se combine aux bases et donne les manganates. Cet acide peut encore prendre une plus forte proportion d'oxygène et former l'acide permanganique qui engendre les permanganates. Ces deux séries de sels se transforment aisément l'une en l'autre. Ainsi en fesant une dissolution de manganate potassique qui produit une liqueur verte, et lui ajoutant un excès d'acide manganique, on obtient immédiatement une liqueur rouge violacée qui est due au permanganate formé.

Si à cette dernière dissolution on ajoute un excès de base potassique, elle ne tardera pas à redevenir verte en se transformant en manganate. C'est pour ces singulières propriétés que l'on a donné au manganate potassique le nom de caméléon minéral.

Le chrome forme dans les mêmes conditions l'acide chromique et l'acide perchromique.

4° Oxydes salins. Formule $MO + M^2O^3$, M^3O^4.

951. — Ces oxydes sont formés par l'union d'un oxyde basique et d'un oxyde acide ou indifférent d'une même base ou d'un même métal.

Ainsi l'oxyde ferreux s'unit à l'oxyde ferrique pour donner l'oxyde ferroso-ferrique : $FeO + Fe^2O^3 = Fe^3O^4$.

C'est un véritable sel ; et la preuve en est, qu'en le traitant par l'acide sulfurique on obtient du sulfate ferreux et du sulfate ferrique.

L'oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4 est dans le même cas ; il est formé par la réunion de MnO et de Mn^2O^3.

Le minium est formé par la réunion de l'oxyde plombique PbO et de l'oxyde puce ou peroxyde de plomb, PbO^2.

Il est d'ailleurs facile de le prouver en traitant le minium par de l'acide nitrique. Celui-ci décompose l'oxyde salin en formant de l'azotate plombique (avec le protoxyde PbO) et laisse l'acide plombique ou oxyde puce indissous, sous forme de poudre brune. En filtrant la liqueur, on sépare les constituants de cet oxyde salin.

5° Oxydes singuliers. Formule MO^2.

952. — On rangedans cette catégorie ceux qui renferment trop d'oxygène pour être basiques, mais qui n'en contiennent cependant pas assez pour être acides. Lorsqu'ils sont posés dans les conditions qui leur permettent d'en prendre, ils jouent le rôle d'acide. Quand au contraire ils ne peuvent qu'en perdre, ils deviennent basiques.

Le bioxyde de manganèse, le bioxyde de baryum sont dans ce cas. Ainsi traité par de l'acide sulfurique le bioxyde de manganèse perd de son oxygène et donne du sulfate de protoxyde de manganèse ou sulfate manganeux. Traité au contraire avec du nitrate de potasse, il s'oxyde et se comporte comme un acide en formant du manganate potassique.

ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LES OXYDES.

953. — L'oxygène peut se combiner avec les oxydes et les suroxydes. Cette action peut se produire :

1° par voie sèche.

On fait passer un courant d'air sec sur de la baryte caustique ou sur du protoxyde de plomb chauffé au rouge sombre, et l'on obtient du bioxyde de baryum et de l'oxyde puce de plomb, ou acide plombique.

L'appareil se compose d'un tube d'un centimètre de diamètre à peu près, pourvue d'une ampoule dans laquelle on introduit la baryte caustique ou l'oxyde de plomb. A une extrémité, celle d'entrée de l'air, on adapte un tube contenant du chlorure de calcium et de la potasse caustique en morceaux pour dessécher l'air et le priver de son acide carbonique. L'autre extrémité est mise en communication avec un flacon à écoulement constant (fig. 359). On chauffe l'ampoule. Lorsque la baryte est arrivée au rouge sombre, on ouvre le robinet du flacon à écoulement constant et l'air passe en oxydant la baryte caustique et la transformant en bioxyde de baryum.

2° PAR VOIE HUMIDE.

954. — Dans une solution faite dans l'eau froide, du sulfate de protoxyde de fer ou sulfate ferreux, on verse de l'ammoniaque. On obtient un précipité verdâtre d'oxyde ferreux. En agitant ce précipité dans la liqueur, de façon à bien l'exposer à l'action de l'air, on le voit après quelques minutes devenir rouge brunâtre et se transformer en oxyde ferrique.

$$2\,FeO + O = Fe^2O^3.$$

L'expérience peut se faire dans un simple verre à pied.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LES OXYDES.

955. — L'hydrogène réduit avec une grande facilité un certain nombre d'oxydes métalliques, en mettant le métal à nu et en formant de l'eau avec l'oxygène qu'il lui enlève. (Voir n° 545.)

On fait passer un courant d'hydrogène sec sur de l'oxyde ferrique ou de l'oxyde cuivrique chauffé dans une ampoule. On obtient avec l'oxyde ferrique une poudre noire qui est du fer très divisé, qualifié de pyrophorique, c'est-à-dire s'enflammant à l'air; avec l'oxyde cuivrique, du cuivre métallique qui tapisse l'ampoule.

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures pour produire l'hydrogène auquel on adapte un tube à chlorure de calcium, pour dessécher le gaz, puis une ampoule de verre contenant l'oxyde ferrique, qu'on chauffe avec une lampe à alcool (fig. 360). La vapeur d'eau formée s'échappe par la pointe effilée de la boule qu'on recourbe légèrement pour la faire plonger

dans un verre à pied contenant de l'eau, où le passage des bulles gazeuses rendront compte de la marche de l'appareil :

$$Fe^2O^3 + 3\,H^2 = 3\,H^2O + 2\,Fe$$

$$CuO + H^2 = H^2O + Cu.$$

ACTION DU CHLORE SUR LES OXYDES.

PAR VOIE SÈCHE.

956. — Le chlore décompose presque tous les oxydes à une température élevée. Il en expulse l'oxygène et se combine au métal, de manière à former un chlorure.

Cependant, certains oxydes résistent à l'action du chlore ; tel est l'oxyde d'aluminium ou *alumine*. Mais lorsqu'on soumet cet oxyde à l'action simultanée du chlore et du charbon à une haute température, il se convertit en chlorure en produisant de l'oxyde de carbone.

L'opération s'exécute de la façon suivante (fig. 361) : dans un tube de porcelaine, placé dans un fourneau à reverbère, on introduit un mélange intime fait dans un mortier, d'alumine et de charbon. On met ce tube en communication, d'une part avec un appareil à chlore auquel on ajoute un tube contenant du chlorure de calcium pour dessécher le gaz, d'autre part avec une allonge en verre dont l'extrémité recourbée à angle droit, s'engage dans l'eau d'un flacon condenseur qu'on refroidit avec un mélange réfrigérant.

Le chlorure d'aluminium se refroidit et se condense dans l'eau du flacon pendant que le tube de ce dernier laisse dégager de l'oxyde de carbone :

$$Al^2O^3 + 3\,C + 6\,Cl = 3\,CO\,\uparrow + Al^2Cl^6.$$

PAR VOIE HUMIDE.

957. — Le chlore donne avec les oxydes des produits différents suivant qu'il agit dans une dissolution étendue ou concentrée.

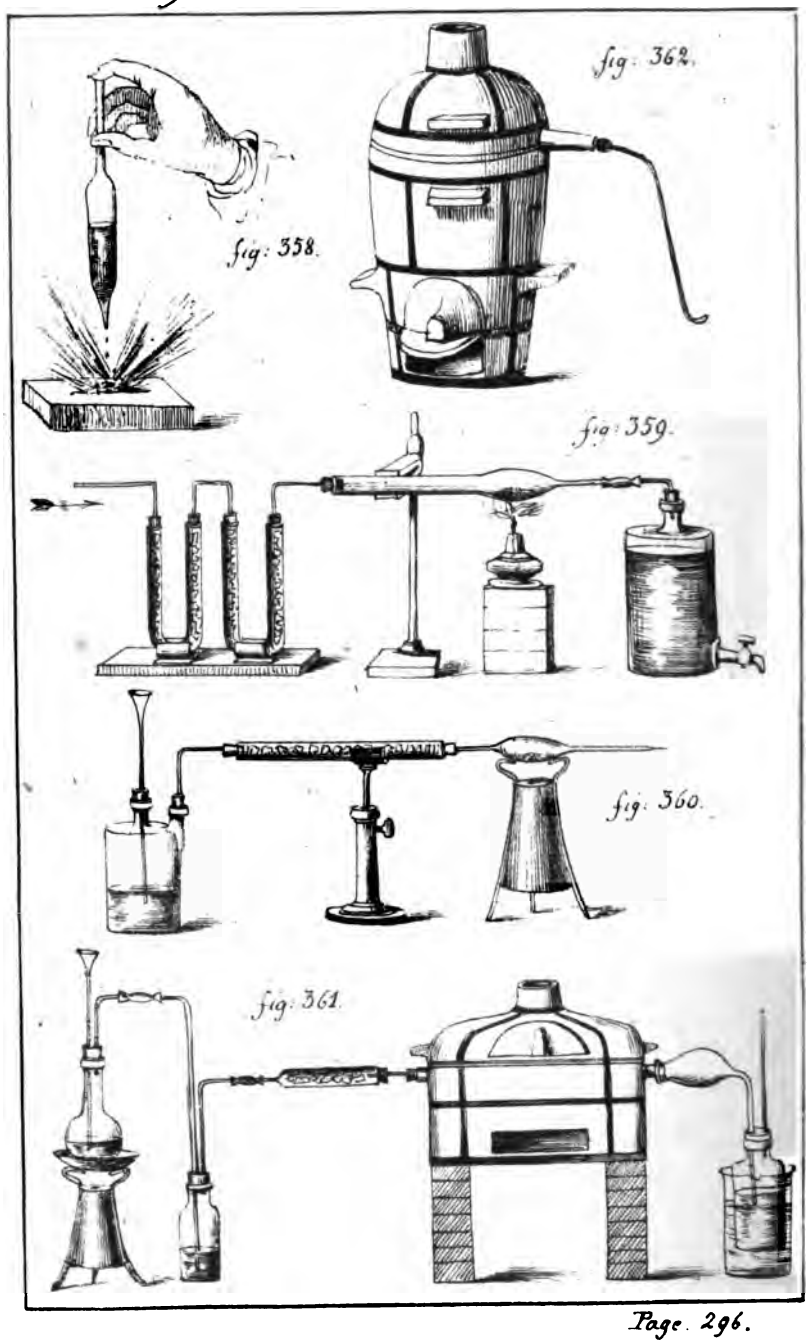
Dans une dissolution étendue, il forme un hypochlorite :

$$2\,KHO + 2\,Cl = H^2O + KCl + KClO.$$

Dans une dissolution concentrée, il forme un chlorate :

$$6\,KHO + 6\,Cl = 3\,H^2O + 5\,KCl + KClO^3.$$

Planche: 49.



ACTION DU SOUFRE SUR LES OXYDES.

PAR VOIE SÈCHE.

958. — Le soufre décompose tous les oxydes, à l'exception de l'alumine et de ses analogues.

La réaction se produit à une température élevée et donne lieu à un sulfure avec dégagement d'anhydride sulfureux, ou à un mélange de sulfure et de sulfate, quand le sulfate formé est indécomposable par la chaleur.

Ainsi on chauffe un mélange d'oxyde de cuivre et de soufre dans un creuset. Il se dégage de l'anhydride sulfureux, et l'on obtient du sulfure de cuivre :

$$2\,CuO + S^2 = Cu^2S + SO^2.$$

D'autre part, on chauffe, dans un appareil semblable, un mélange d'oxyde de calcium (chaux) et de soufre, on obtient un sulfure de calcium et un sulfate calcique.

Il suffit, après refroidissement, de prendre la masse par l'eau, pour dissoudre le sulfure de calcium et le séparer du sulfate :

$$4\,CaO + 2\,S^2 = 3\,CaS + CaSO^4.$$

PAR VOIE HUMIDE.

959. — Quand on fait bouillir le soufre avec les solutions d'oxydes alcalins, il se forme un polysulfure alcalin. Nous l'avons constaté dans la préparation du persulfure hydrique n° 795.

ACTION DU CARBONE SUR LES OXYDES.

960. — Le carbone décompose un grand nombre d'oxydes et les réduit en donnant tantôt de l'anhydride carbonique, tantôt de l'oxyde de carbone, suivant les températures nécessaires aux réductions.

Il n'a pas d'action sur les oxydes potassique, sodique, magnésique, barytique, strontique et calcique.

Les oxydes fixes, demandant une très haute température, se réduisent en donnant le métal et de l'oxyde de carbone :

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Il faut faire cette expérience en chauffant le mélange d'oxyde et de carbone fait préalablement dans un mortier, dans une cornue de grès, pourvue d'un tube de dégagement pour recevoir le gaz sur la cuve à eau (fig. 362).

Les oxydes qui se réduisent plus facilement, comme l'oxyde cuivrique, par exemple, ne dégagent que de l'acide carbonique :

$$2\,CuO + C = 2\,Cu + CO^2.$$

Il suffit, pour obtenir cette réduction, de chauffer un mélange d'oxyde de cuivre et de charbon dans un petit tube chauffé à la lampe à gaz. On reçoit le gaz sur la cuve à eau (fig. 363).

PRÉPARATION DES OXYDES.

PAR VOIE SÈCHE.

961. — 1° *Par l'action de l'oxygène libre sur un métal.* — Il suffit pour le démontrer de faire fondre du zinc métallique dans un creuset de terre pourvu de son couvercle.

Quand le creuset est bien rouge de feu, on enlève le couvercle, et on brasse le métal liquide au contact de l'air au moyen d'une baguette de fer. Il se produit de l'oxyde de zinc sous forme de flocons blancs.

962. — 2° *Par calcination d'un azotate.* — On fait dans une capsule de porcelaine une dissolution de nitrate de cuivre dans un peu d'eau distillée. On évapore cette dissolution à siccité et on continue l'action de la chaleur en ayant soin d'agiter la matière pour renouveler les surfaces et provoquer une décomposition complète. On continue ainsi jusqu'à ce que le résidu bleuâtre soit devenu entièrement noir et que traité par l'eau, il ne laisse aucune trace de sel soluble.

La chaleur décompose l'azotate ; il se dégage de l'anhydride hypoazotique mêlé d'oxyde azotique et d'oxyde azoteux. Il ne reste que de l'oxyde cuivrique (fig. 364).

L'oxyde mercurique se prépare de la même manière.

963. — 3° *Par calcination d'un carbonate.* — On introduit dans un creuset de terre du carbonate calcique (marbre blanc) et on chauffe au rouge blanc, jusqu'à ce qu'un peu de matière calcinée, projetée dans de l'eau acidulée d'acide nitrique, ne donne plus la moindre effervescence. (Ce qui indiquerait que le carbo-

nate n'est pas entièrement décomposé.) On obtient ainsi de l'oxyde de calcium.

964. — 4° *Par calcination d'un sulfate.* — On chauffe à une haute température dans un fourneau de calcination une cornue de grès contenant du sulfate de sesquioxyde de fer obtenu par oxydation du sulfate ferreux. On adapte à la cornue une allonge, puis un récipient refroidi pour condenser l'acide sulfurique formé, et il reste dans la cornue une poudre rouge nommée *colcothar* qui est l'oxyde ferrique Fe^2O^3 anhydre (fig. 365).

L'acide sulfurique qui a distillé est fumant. On l'envisage comme une combinaison d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique connue dans le commerce sous le nom d'acide sulfurique de *Nordhausen*.

PAR VOIE HUMIDE.

(Ce sont alors les hydrates que l'on obtient.)

965. — En traitant certaines dissolutions salines par des bases qui permettent d'en précipiter les bases combinées.

—1° On prépare l'hydrate potassique en fesant une dissolution d'une partie de carbonate potassique dans 7 à 8 parties d'eau. Cette dissolution est mise en ébullition dans une capsule de porcelaine qu'on pose sur la lampe à gaz, et pendant qu'elle est bouillante, on lui ajoute peu à peu un lait de chaux de façon à ne pas arrêter l'ébullition.

On continue de la sorte jusqu'à ce qu'une petite portion de la liqueur étendue d'eau et filtrée, ne fasse plus effervescence quand on la verse dans l'acide nitrique étendu.

On enlève alors la capsule du feu, et on l'abandonne au refroidissement à l'abri de l'air. La liqueur est décantée puis évaporée:

$$KCO^3 + CaHO = CaCO^3\downarrow + KHO.$$

La formation du composé insoluble de carbonate calcique est la cause de la décomposition qui s'est produite.

—2° On prépare l'hydrate aluminique en versant du carbonate potassique ou sodique dans une dissolution de sulfate alumimique jusqu'à cessation d'effervescence.

La dissolution d'hydrate aluminique est introduite dans un vase de Berlin où on la chauffe légèrement. On lui ajoute le carbonate potassique par petites portions successives en prenant la précaution de bien agiter le liquide avec une baguette

de verre, pour répartir dans la masse le précipitant employé, et de veiller à ne pas mettre un excès de sel potassique.

Le dégagement d'anhydride carbonique annonce que la précipitation n'est pas complète, et il faut ajouter le précipitant, jusqu'à ce que ce dégagement vienne à cesser.

Le précipité est recueilli ensuite sur un filtre, lavé à l'eau distillée chaude, en tenant compte de nos recommandations faites aux numéros 473 et suivants, puis desséché :

$$Al^2O^3.3SO^3 + 3KCO^3 = 3CO^2\uparrow + 3KSO^4 + Al^2O^3\downarrow.$$

—3° On prépare l'oxyde cuivrique en versant dans une solution de sulfate cuivrique de l'hydrate potassique en léger excès, et en fesant bouillir la dissolution avec le précipité:

$$CuSO^4 + 2KHO = H^2CuO^2\downarrow + K^2SO^4.$$

Par l'ébullition, l'hydrate cuivrique obtenu perd son eau, et se transforme en oxyde en produisant de l'eau :

$$H^2CuO^2 = CuO\downarrow + H^2O.$$

Ainsi font un grand nombre d'hydrates métalliques lorsqu'on les chauffe.

— 4° En traitant certains métaux qui sont oxydés par l'acide nitrique : l'étain par exemple.

On place dans une capsule, de l'étain en rognures et on le recouvre d'acide nitrique et on chauffe. Celui-ci se décompose en produisant un dégagement de vapeurs rutilantes et d'oxyde d'azoteux, pendant que l'étain fixe l'oxygène et se transforme en une poudre blanche qui est un hydrate stannique qui joue quelquefois le rôle d'acide. On lave cette poudre à l'eau distillée, puis on la filtre et on la dessèche.

GÉNÉRALITÉS SUR LES CHLORURES.

966. — Les chlorures métalliques sont presque tous solubles dans l'eau.

Le chlorure d'argent $AgCl$, le protochlorure de mercure Hg^2Cl^2, ou chlorure mercureux, et le chlorure cuivreux Cu^2Cl^2 sont complétement insolubles et font exception.

Les chlorures plombique et thalleux sont peu solubles dans l'eau.

En dissolution, les chlorures donnent avec le nitrate d'argent un précipité blanc de chlorure d'argent soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide nitrique.

Les chlorures ne présentent jamais l'éclat métallique et sont en général volatils. Ils sont presque tous solides, excepté le tétrachlorure d'étain et le tétrachlorure d'antimoine qui sont liquides à la température ordinaire.

La couleur des chlorures est très variable. Le chlorure de chrome est violet, le chlorure de cobalt est rouge mais il vire au bleu sous l'influence de la chaleur.

Il existe, comme pour les oxydes, des chlorures basiques, acides, indifférents, salins et singuliers.

Les chlorures basiques peuvent saturer les chlorures acides. Les chlorures indifférents s'unissent tantôt aux chlorures acides, tantôt aux chlorures basiques. Les chlorures acides s'unissent très facilement aux chlorures alcalins. Les chlorures singuliers sont peu nombreux (bismuth).

ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LES CHLORURES.

967. — L'oxygène n'agit que faiblement sur la plupart des chlorures basiques à moins que le chlorure ne puisse passer à un degré supérieur de chloruration. C'est le cas du chlorure ferreux qui donne de l'oxyde ferrique et du chlorure ferrique.

$$6FeCl^2 + O^3 = Fe^2O^3 + 2Fe^2Cl^6.$$

Il agit sur les chlorures acides en les transformant en oxydes et en déplaçant le chlore.

$$2Fe^2Cl^6 + O^6 = 2Fe^2O^3 + 6Cl\uparrow.$$

Exemple :

On fait passer un courant d'oxygène sec sur du chlorure ferreux placé dans une ampoule de verre. A cet effet on amène le gaz, produit par la décomposition du bichromate de potasse par l'acide sulfurique et la chaleur, dans un ballon en verre, au travers d'un tube à chlorure de calcium pour le dessécher ; puis on le conduit dans l'ampoule qui contient le chlorure ferreux. La réaction annoncée par la formule se produit dès qu'on soumet l'ampoule à une légère chaleur (fig. 366).

Si l'on place dans l'ampoule le chlorure ferrique, on le transforme par l'action du même gaz et dans les mêmes conditions, en oxyde ferrique, en dégageant complétement le chlore, dont on affirme la présence, en plaçant dans le verre à pied qui termine l'appareil, de l'eau distillée additionnée de nitrate d'argent.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LES CHLORURES.

968. — L'hydrogène décompose et réduit les chlorures, comme les oxydes. Il forme de l'acide chlorhydrique et met le métal en liberté.

On fait passer un courant d'hydrogène bien desseché sur du chlorure d'argent ou du chlorure de cuivre placé dans une ampoule de verre et chauffé légèrement. Le métal est isolé et le gaz formé, conduit dans une dissolution de nitrate d'argent, la précipite en blanc (fig. 367):

$$ClAg + H = Ag + ClH.$$

Même effet sur le chlorure de fer, qui donne du fer cristallisé pur.

ACTION DE L'EAU SUR LES CHLORURES.

969. — L'eau dissout généralement les chlorures.

Cependant certains chlorures indifférents sont décomposables par l'eau quand on essaye de les ramener à l'état solide par l'évaporation, et produisent alors l'oxyde correspondant en donnant de l'acide chlorhydrique :

$$MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl\uparrow.$$

Ainsi une solution de chlorure magnésique évaporée est décomposée par l'eau et donne de la magnésie et de l'acide chlorhydrique.

Les chlorures d'antimoine, d'étain et de bismuth sont précipités en blanc par l'eau qui forme un oxychlorure insoluble de ces métaux.

PRÉPARATION DES CHLORURES.

PAR VOIE SÈCHE.

970. — 1° En fesant passer un courant de chlore sec sur le métal chauffé au rouge.

On prépare ainsi le tétrachlorure d'étain, le tétrachlorure d'antimoine et celui de bismuth. On sait que ces chlorures sont liquides.

L'appareil se compose d'un ballon muni d'un flacon laveur, puis d'un tube à chlorure de calcium pour préparer le chlore gazeux bien sec ; on adapte à cet appareil une très petite cornue tubulée dans laquelle on introduit le métal destiné à recevoir l'action du chlore. A cette cornue est adapté un récipient tubulé dans lequel on condense par un mélange réfrigérant, les vapeurs de chlorure produites (fig. 368).

On pourrait de même obtenir un chlorure solide en traitant de la même manière le fer etc .. On obtient toujours un chlorure au maximum.

—2°On peut obtenir certains chlorures avec un oxyde en faisant intervenir le carbone. Nous avons vu que l'alumine pouvait (n° 952) se décomposer sous l'influence du chlore et du carbone combinés ; et que le résultat de cette décomposition était de fournir de l'oxyde de carbone et du chlorure d'aluminium.

$$Al^2O^3 + 3\,C + 6\,Cl = 3\,CO\,\uparrow + Al^2Cl^6.$$

—3°On peut préparer les chlorures au minimum de chloruration, en faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux sur un métal chauffé au rouge.

Ainsi, dans un appareil semblable à celui du 1°, on fait passer de l'acide chlorhydrique sur du fer chauffé au rouge, on obtient le chlorure ferreux $FeCl^2$, en écailles blanches nacrées :

$$Fe + 2\,ClH = FeCl^2 + 2\,H\uparrow.$$

—4° En décomposant par un métal d'une section déterminée les chlorures des métaux appartenant aux sections suivantes. Ainsi le chlorure mercurique (sublimé corrosif) mélangé à de l'étain divisé ou à de l'étain amalgamé et chauffé dans une cornue pourvue d'un récipient, laisse dégager un liquide volatil répandant des fumées blanches à l'air. nommé par les anciens : *liqueur de Libavius*. C'est du tétrachlorure d'étain (fig. 369):

$$2\,HgCl^2 + Sn - 2\,Hg + SnCl^4.$$

PAR VOIE HUMIDE.

971. — 1° En traitant un métal par l'eau régale.

On dissout dans l'eau régale un métal tel que le fer, le zinc, le cuivre, etc..., et on évapore à siccité la dissolution pour en chasser l'excès d'acide. Le résidu est repris par l'eau et, s'il s'agit du fer, donne une solution rouge-brune du chlorure au maximum de ce métal (Fe^2Cl^6), puisque l'eau régale fournit du chlore en excès.

$$2\ HCl + 2\ HAzO^3 = 2\ H^2O + Az^2O^4 + Cl^2.$$

On peut obtenir ainsi les chlorures d'or et de platine.

2° En traitant un métal par l'acide chlorhydrique.

Les chlorures obtenus sont des chlorures au minimum de chloruration.

On traite de la limaille de fer, exempte de rouille, par de l'acide chlorhydrique étendu. Le fer se dissout à l'état de chlorure ferreux $FeCl^2$, et en donnant une liqueur verte qui, mise à cristalliser, donne des prismes rhomboïdaux vert bleuâtres,

—3° On peut aussi dissoudre les oxydes dans l'acide chlorhydrique.

Ce procédé peut servir à la préparation de tous les chlorures. n'importe leur degré de chloruration.

Si l'oxyde est au maximum, le chlorure formé sera au maximum. Exemple : dissoudre de l'oxyde ferrique dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. (Choisir de l'oxyde ferrique obtenu par précipitation d'un sel.)

$$Fe^2O^3 + 6ClH = Fe^2Cl^6 + 3\ H^2O.$$

Si l'oxyde est au minimum, le chlorure formé sera au minimum. Exemple : dissoudre de l'oxyde ferreux dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique :

$$FeO + 2\ ClH = FeCl^2 + H^2O.$$

—4° On peut aussi obtenir les chlorures en attaquant certains sulfures par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi les chlorures de baryum, de strontium et d'antimoine.

Exemple : on introduit dans un creuset brasqué du sulfate barytique, intimement mélangé à de la fécule, et on chauffe au rouge-blanc pour provoquer la réduction du sulfate barytique en sulfure barytique. Ce sulfure, après refroidissement, est broyé dans un mortier, puis dissous dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. On obtient un dégagement d'acide sulfhydrique

et une dissolution de chlorure de baryum, dont l'évaporation et la mise à cristallisation fournit des tables rhomboïdales inaltérables à l'air :

$$BaSO^4 + 4\,C = 4\,CO\uparrow + BaS.$$

$$BaS + 2\,ClH = Cl^2Ba + H^2S\uparrow.$$

5° On obtient encore les chlorures en attaquant les carbonates par l'acide chlorhydrique étendu. Nous avons vu ce procédé mis en usage pour obtenir l'anhydride carbonique. Nous n'y reviendrons pas. (Voir n° 935.)

6° En décomposant par un métal d'une section déterminée, les chlorures des métaux appartenant aux sections suivantes.

On fait une solution de chlorure mercurique dans de l'eau distillée. Dans cette solution claire et incolore, on plonge une lame de cuivre. Celle-ci se recouvre aussitôt d'une couche de mercure métallique, tandis que le liquide est devenu vert. On enlève le précipité de la lame qu'on replonge à nouveau jusqu'à ce qu'il ne se produise plus la moindre trace de mercure.

$$HgCl^2 + Cu = Hg\downarrow + CuCl^2.$$

La dissolution ne renferme que du chlorure cuivrique.

On y plonge alors une lame de fer. Celle-ci se couvrira de cuivre métallique et, si l'on opère comme précédemment, on pourra substituer complétement au cuivre, le fer employé en dernier lieu.

972. — *Remarque.* — Les bromures, les iodures et les cyanures offrent les plus grandes analogies avec les chlorures. Ils n'en diffèrent qu'en ce que leurs combinaisons sont moins stables et leurs caractères moins accentués.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SULFURES.

973. — Les sulfures sont, comme les oxydes, fixes et insolubles. Les sulfures alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

Les sulfures des autres métaux présentent très souvent l'aspect métallique ; ils pourraient même être pris pour des métaux s'ils n'étaient cassants au lieu d'être malléables et ductiles.

Les sulfures sont souvent doués de très belles couleurs. Le

sulfure de cadmium est d'un beau jaune ; le sulfure de mercure naturel, d'un beau rouge nommé vermillon ; le bisulfure d'étain, d'un beau jaune d'or; le sulfure de zinc, blanc; celui d'antimoine, rouge.

Comme pour les oxydes, il existe des sulfures basiques et des sulfures singuliers, des sulfures acides, salins et indifférents. De même que deux oxydes, deux sulfures peuvent se combiner et donner des sulfosels.

La densité du sulfure est toujours moindre que celle du métal, excepté pour les sulfures potassique et sodique.

ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LES SULFURES.

PAR VOIE SÈCHE.

974.—1° A froid, l'oxygène de l'air n'a pas d'action. A chaud, l'oxygène décompose tous les sulfures.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux et celui de magnésie se transforment en sulfates.

Les sulfures des métaux proprement dits se transforment à une haute température en oxyde et produisent un dégagement d'anhydride sulfureux; tandis qu'à une température rouge sombre ils donnent parfois une certaine quantité de sulfate, en sorte que le résultat final peut être un mélange de sulfate et d'oxyde.

Les sulfures de mercure, d'argent, d'or et de platine, donnent de l'anhydride sulfureux et laissent le métal à nu.

L'action de l'oxygène de l'air sur les sulfures constitue l'opération chimique nommée grillage, sur laquelle est fondée la préparation d'un grand nombre de métaux (voir nos 561 à 579).

Exemple : on fait passer un courant d'oxygène sec sur du sulfure de mercure chauffé dans une ampoule de verre, et on reçoit le gaz qui se dégage dans un verre à pied contenant une solution de potasse caustique pour l'y retenir. (fig. 370)

Au bout d'un certain temps de chauffe, il ne reste que du mercure dans l'ampoule, et la dissolution potassique a retenu l'anhydride sulfureux.

On fait une expérience analogue avec le sulfure de plomb. On obtient à une haute température de l'oxyde plombique et de l'anhydride sulfureux, tandis qu'à une température moyenne, il se forme du sulfate de plomb, de l'oxyde de plomb et de l'anhydride sulfureux.

Planche 50.

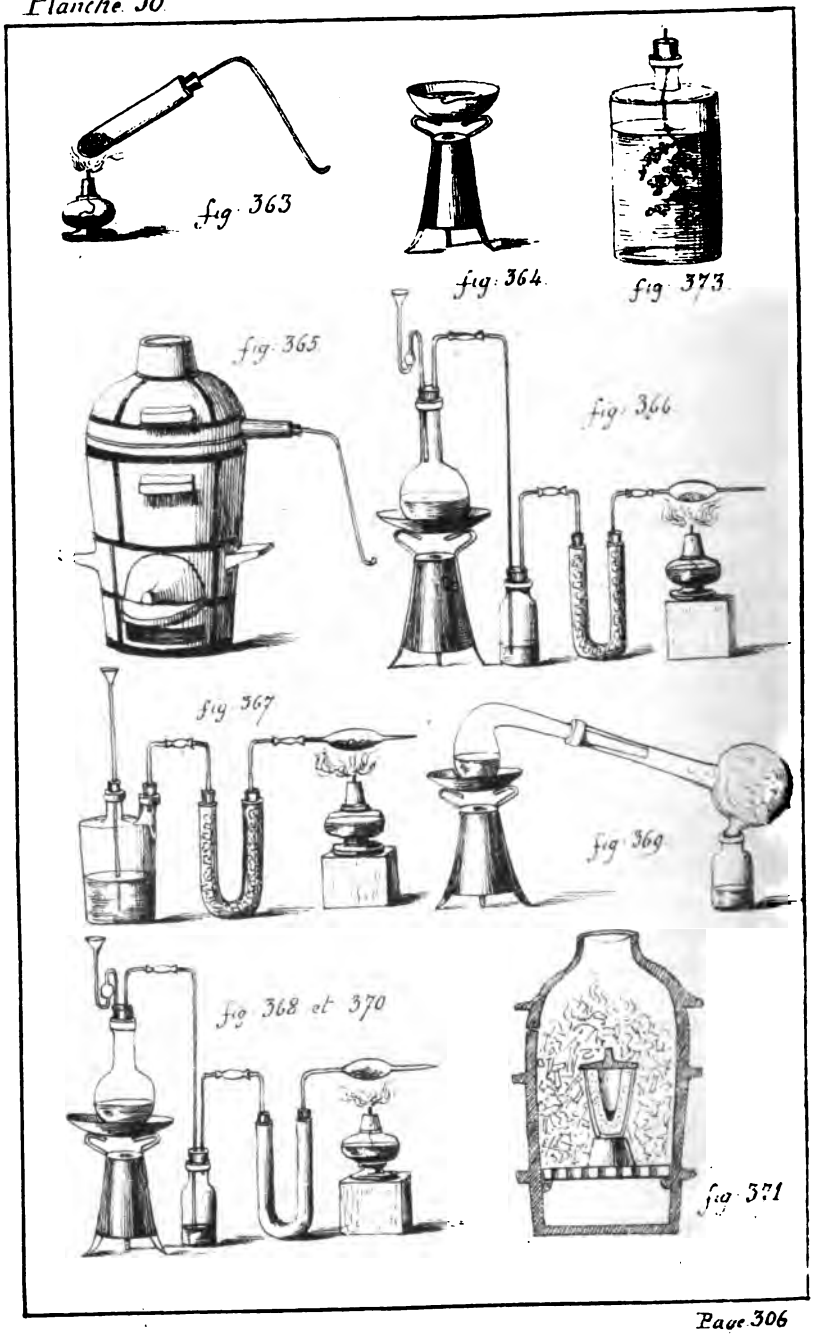


fig. 363
fig. 364.
fig. 373.
fig. 365
fig. 366
fig. 367
fig. 369
fig. 368 et 370
fig. 371

PAR VOIE HUMIDE.

2° Les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux absorbent l'oxygène avec une très grande facilité, quand ils sont à l'état de dissolution. Ainsi le monosulfure potassique, qui donne une solution incolore, se transforme sous l'influence de l'air et laisse se détacher de l'hydrate de potassium qui se combine avec l'anhydride carbonique de l'air, tandis que le monosulfure devient polysulfure en se colorant en jaune :

$$2\,K^2S + O + CO^2 = K^2\,CO^3 + K^2S^2.$$

Cependant cette réaction n'est que partielle, et elle s'arrête bientôt, parce que l'oxygène se porte à la fois sur le potassium et sur le soufre en donnant lieu à de l'hyposulfite de potasse qui reste mélangé avec le carbonate, et la liqueur devient incolore :

$$K^2S^2 + 3\,O = K^2S^2O^3.$$

L'expérience réclame plusieurs jours pour s'exécuter.

975. — Les sulfures de métaux proprement dits, exposés à l'air humide, se changent quelquefois en sulfates puis même en oxydes.

Ainsi le sulfure de fer donne au contact de l'air humide du sulfate de protoxyde de fer, ou sulfate ferreux ; et s'il est très divisé la température s'élève au point de dégager l'anhydride sulfureux et de ne laisser pour résidu que de l'oxyde de fer.

976. *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène agit sur les sulfures, comme il agit sur les oxydes, en le réduisant et donnant lieu à de l'hydrogène sulfuré ou acide sulfhydrique.

$$Cu^2\,S + H^2 = 2\,Cu + H^2S.\uparrow$$

L'opération se fait comme pour la réduction des oxydes et dans un appareil semblable. Voir n° 951.

PRÉPARATION DES SULFURES.

PAR VOIE SÈCHE.

977. — 1° On peut obtenir les sulfures par la décomposition des sulfates, au moyen du charbon et de la chaleur.

On introduit dans un creuset brasqué un mélange intime de sulfate de chaux et de charbon, fait préalablement dans un mortier et l'on chauffe au rouge dans un fourneau de calcination (fig. 371).

Le sulfate se réduit en sulfure :

$$CaSO^4 + 4\,C = CaS + 4\,CO.$$

2° On peut encore les obtenir, surtout quand il est question des sulfures des métaux proprement dits, en chauffant un mélange intime du métal reduit en limaille avec du soufre, dans un creuset de terre.

C'est ainsi qu'on prépare le sulfure de mercure, le sulfure de fer, le sulfure de cuivre, etc.

PAR VOIE HUMIDE.

978. — 1° On obtient les sulfures par voie humide en précipitant les solutions métalliques par l'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ainsi dans une dissolution acide d'un sel de cadmium, je fais passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à saturation et j'obtiens un précipité jaune citron de sulfure de cadmium.

On pourrait de même préparer le sulfure noir de plomb, le sulfure jaune orangé d'arsenic, le sulfure rouge feu d'antimoine.

De même aussi, on obtiendrait par le sulfhydrate d'ammoniaque versé dans une dissolution d'un sel manganeux, un précipité de sulfure manganeux couleur chair de saumon; dans une dissolution d'un sel zincique, un précipité blanc, etc.

— 2° Les monosulfures alcalins se préparent d'une manière analogue, mais plus spéciale à cause de la formation d'un sulfhydrate de sulfure.

On partage en deux portions égales une solution d'un poids déterminé de potasse caustique dans l'eau distillée. Dans l'une d'elle on fait passer, jusqu'à saturation, un courant d'acide sulfhydrique qui forme un sulfhydrate de sulfure de potassium soluble.

$$KHO + 2\,H^2S = H^2O + KHS\,H^2S.$$

Il suffit de mélanger ce liquide à la seconde partie de la dissolution alcaline pour avoir une dissolution de monosulfure qu'on pourra faire évaporer pour obtenir le sel sous forme de cristaux :

$$KHS\,H^2S + KHO = H^2O + 2\,KHS.$$

3° Les polysulfures s'obtiennent en fesant bouillir une solution de l'oxyde du métal avec un excès de soufre. Il se forme, en même temps qu'un polysulfure, un peu d'hyposulfite du métal. (Voir la préparation du bisulfure d'hydrogène n° 794.)

SELS.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

979. — Les sels résultent de l'action des acides sur les bases qu'elles soient oxydes ou hydrates.

Les sels peuvent être *neutres* quand l'oxyde ou l'hydrate sature exactement la quantité d'acide que contient le sel ; ils n'ont alors aucune action sur le papier de tournesol bleu ou rouge.

Ils sont *acides* quand cette saturation n'est pas parfaite et qu'il reste une certaine quantité d'acide libre dans le sel.

Ils rougissent alors les papiers bleus de tournesol.

Ils sont *basiques* quand, la saturation n'étant point parfaite, c'est l'hydrate ou l'oxyde qui se trouve libre dans le sel. Dans ce cas ils bleuissent le papier rouge de tournesol.

Nous devons dire, toutefois, que ces caractères n'existent bien tranchés qu'à la condition de trouver dans le sel une base et un acide jouissant d'une énergie de combinaison équivalente, et qu'un acide énergique uni à une base qui ne l'est pas, ne peut jamais se saturer convenablement ni donner un sel réellement neutre aux papiers réactifs. Serait dans le même cas, un acide faible combiné à une base énergique.

980. — Les sels offrent des colorations très variées. Ils tiennent leur couleur de leur acide ou de leur base.

Tout acide coloré donne des sels colorés. Tels sont les acides chromique, manganique, permanganique, qui donnent les chromates colorés en jaune, les manganates en vert et les permanganates en rouge violacé.

La plupart des bases ou oxydes colorés donnent des sels colorés dont les solutions présentent diverses nuances.

Les solutions ferreuses sont vert-bleuâtre.

Id. ferriques sont jaunes ou jaune-brunâtre.

Id. manganeuses, sont incolores ou légèrement rosées.

Id. manganiques sont d'un violet-clair améthyste.

Les solutions Chromiques sont vertes (vert d'herbe) ou vert-violacé.
Id. nickeliques sont vertes (vert-pâle).
Id. cobaltiques neutres sont d'un rouge groseille,
Id. basiques bleues.
Id. cuivriques neutres sont bleues quelquefois vertes.
Id. auriques sont jaunes.
Id. platiniques sont jaunes.

981. — La saveur des sels dépend de leur solubilité.

Ainsi avec les sels insolubles la saveur est pour ainsi dire nulle, tandis qu'elle s'accentue davantage avec la solubilité du sel.

Les sels de magnésium sont amers.

Les sels d'aluminium sont astringents.

Les sels de fer sont astringents et métalliques.

Les sels de plomb sont sucrés et astringents.

Les sels de cuivre, d'antimoine et de mercure, ont une saveur âcre et métallique nommée *styptique*.

982. — Les sels jouissent en général de la propriété de cristalliser. Ceux qui possèdent une composition atomique semblable, cristallisent sous des formes identiques. On les nomme *isomorphes*.

983. — Les sels peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau.

Les azotates, les chlorates et les hyposulfates sont solubles quelle que soit la base.

Les sulfates sont généralement solubles, excepté les sulfates de baryte et de plomb qui sont insolubles et les sulfates de strontiane, de chaux, et d'argent qui sont très peu solubles.

Les sulfites sont tantôt solubles, tantôt insolubles.

Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau.

Les phosphates sont en général insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

Les arséniates sont généralement insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

Les carbonates et les silicates sont généralement insolubles dans l'eau.

Les chlorures et les bromures sont tous solubles dans l'eau ; excepté le chlorure d'argent, le chlorure mercureux et le chlorure de plomb qui cependant est soluble dans l'eau bouillante,

mais qui se précipite à peu près complétement dans l'eau froide.

Les iodures et les fluorures sont tantôt solubles, tantôt insolubles. Ainsi, l'iodure d'argent est insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique, tandis que le fluorure d'argent est soluble dans l'eau..

984. — Nous renvoyons aux numéros 337 et suivants pour tout ce qui est relatif à la solution et à la dissolution, et aux numéros 398 et suivants pour ce qui est relatif à la cristallisation.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES SELS.

985. — 1° La chaleur appliquée à un sel, lui fait perdre d'abord son eau de cristallisation, en lui fesant subir un changement de couleur très remarquable.

Ainsi le sulfate de cuivre bleu, devient blanc par la dessication qu'on lui fait supporter en le chauffant à feu nu, dans une capsule de porcelaine, et en le remuant au moyen d'un agitateur, pour renouveler les surfaces et rendre cette dessication bien complète.

— 2° De même le carbonate sodique, chauffé dans des conditions analogues, commence par se fondre dans son eau de cristallisation, puis la masse s'épaissit et si on prolonge l'action de la chaleur, le sel éprouve la fusion ignée (voir n° 230) et se liquéfie de nouveau au rouge.

Le borate de soude ou *borax* éprouve aussi facilement cette fusion ignée, et donne une masse transparente, vitreuse, facile à tirer en fils comme le verre fondu.

Ce borate de soude fondu se colore facilement, quand on lui ajoute un oxyde métallique jouissant de la propriété de fournir des sels colorés.

— 3° Si la base est volatile, celle-ci disparaît sous l'influence de la chaleur, et l'acide reste seul. Tel est l'exemple du phosphate ammonique.

— 4° Si au contraire l'acide est volatil et la base fixe, l'acide peut se décomposer et disparaître, et la base reste seule. C'est ainsi que nous avons obtenu l'oxyde rouge de mercure.

—5° Enfin si l'acide et la base peuvent se décomposer simultanément sous l'influence de la chaleur, on pourra obtenir un com-

posé binaire ou le métal lui même. Ainsi le chlorate de potasse, chauffé à une température suffisante, produira de l'oxygène et du chlorure de potassium, tandis que l'azotate d'argent calciné ne donnera plus que de l'argent métallique.

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES SELS.

986. — Un sel soumis à l'influence d'un courant électrique se décompose : le métal se rend au pôle négatif, l'acide et l'oxygène de la base se rendent au pôle positif.

1° Dans un tube en U dont les deux branches sont mises en communication avec les deux conducteurs d'une pile électrique (fig. 372), on place une solution de sulfate de cuivre ; bientôt le platine du conducteur négatif se couvre d'une couche de cuivre métallique, tandis que l'autre conducteur ramène à lui l'oxygène et l'acide sulfurique libre.

$$CuSO^4 = \overset{+}{Cu} + \overset{-}{SO^4} \text{ (groupe oxygéné).}$$

987. — Si dans le même appareil, nous renouvelons l'expérience en fesant usage d'une solution neutre de sulfate de potassium, que l'on colore avec du sirop de violettes, l'électrode positive attirera l'oxygène libre et, comme le liquide devient rouge, nous constaterons immédiatement la présence, dans cette branche, de l'acide sulfurique. Autour de l'électrode négative, se rendra au contraire l'hydrogène provenant de l'action exercée sur l'eau par le potassium qui se transforme en potasse caustique et verdit le sirop de violettes, d'où la réaction :

$$K^2SO^4 = \overset{-}{K^2} + \overset{+}{SO^4} \text{ (groupe oxygéné),}$$

qui explique le même phénomène que ci-dessus, mais avec le corollaire que le potassium décomposant l'eau, a fourni l'hydrogène et la potasse que l'on observe.

$$K + H^2O = KHO + H.$$

ACTION DES MÉTAUX SUR LES SELS.

988. — Les métaux peuvent se déplacer les uns les autres de leurs solutions salines.

Le métal le plus oxydable déplace le métal moins oxydable que lui.

1° Dans une solution d'acétate de plomb, on introduit une feuille de zinc découpée pour simuler une tige portant des rameaux. Le zinc déplace lentement le plomb qui s'attache en lamelles brillantes sur les bras de zinc de la tige, et donne à l'ensemble l'aspect d'une plante de fougères que l'on nomme *arbre de Saturne* (fig. 373).

2° Dans un tube assez large, on introduit une dissolution de nitrate d'argent. Puis on y verse un peu de mercure métallique. On voit aussitôt apparaître, à la surface du métal, une brillante cristallisation d'argent métallique qu'il faut éviter d'agiter, car elle se dissoudrait dans le mercure.

Cette cristallisation porte le nom d'*arbre de Diane.*

Il faut remarquer que les chlorures se comportent à cette effet comme les sels proprement dits.

Ainsi les deux équations suivantes fournissent des phénomènes analogues :

$$\underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{Cu\,Cl^2} + Fe = \underset{\text{Chlorure ferreux.}}{Fe\,Cl^2} + Cu.$$

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{Cu\,(SO^4)} + Fe = \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{Fe\,(SO^4)} + Cu.$$

ACTION DES MÉTALLOIDES SUR LES SELS.

989. Action de l'oxygène. — L'oxygène fait passer au maximum d'oxydation les sels qui sont au minimum d'oxydation; ainsi les sulfites deviennent sulfates. Un sel de protoxyde de fer se convertit en sel de peroxyde de fer.

Exemple. Faire passer un courant d'oxygène dans une dissolution acide de sulfite potassique, de sulfate ferreux, ou de chlorure ferreux:

$$2\,Fe\,SO^4 + O + H^2SO^4 = Fe^2\,(SO^4)^3 + H^2O.$$

990. Action du chlore. —Le chlore agit comme l'oxygène; mis en contact avec un corps avide d'oxygène, il l'oxyde en s'emparant de l'hydrogène ou d'une portion de métal.

Exemple. Faire passer un courant de chlore dans une solution de sulfate ferreux. On obtient du sulfate ferrique :

$$6\,Fe\,SO^4 + 3\,Cl^2 = Fe^2Cl^6 + 2\,Fe^2(SO^4)^3.$$

991. Action de l'hydrogène. — L'hydrogène pur réduit certaines solutions métalliques.

Ainsi il déplace l'argent de la solution aqueuse de son azotate. Il déplace de même le platine et le palladium.

L'action de l'hydrogène sur les solutions métalliques est beaucoup plus énergique lorsque l'on opère sous pression.

A l'état naissant, l'hydrogène est beaucoup plus actif et réduit facilement les dissolutions salines. — Ainsi il réduit très facilement les sels ferriques en sels ferreux.

Exemple. Produire de l'hydrogène naissant dans une solution de chlorure ferrique:

$$Fe^2\,Cl^6 + 2\,H = 2\,Fe\,Cl^2 + 2\,Cl\,H.$$

Il suffit d'aciduler la dissolution et d'y plonger une lame de zinc; la dissolution deviendra bientôt ferreuse en se décolorant.

ACTION DES ACIDES SUR LES SELS.

992. — 1° *L'acide est le même que celui du sel.*

Il peut y avoir combinaison.

Je fais passer un courant d'anhydride carbonique dans de l'eau de chaux. Il se produit d'abord un précipité de carbonate de chaux, blanc pulvérulent.

Je continue le dégagement d'anhydride carbonique en agitant le précipité pour faciliter l'absorption du gaz, et bientôt le précipité disparaît en se redissolvant à l'état de bi-carbonate calcique.

L'acide chromique versé dans la solution jaune de chromate potassique, rendrait celle-ci rouge en la transformant en bichromate potassique.

— 2° *L'acide est différent de celui du sel.*

a). Si l'acide du sel est insoluble dans l'eau, comme l'acide silicique ou l'acide borique, une décomposition a lieu avec précipitation de l'acide insoluble.

Exemple. Dans une solution de silicate potassique, on verse de l'acide chlorhydrique. Il se forme du chlorure potassique et l'acide silicique se précipite. De même dans une solution de borate sodique.

b). Si l'acide employé peut produire avec la base du sel un composé insoluble, ou moins soluble, il y a décomposition.

Exemple. Dans une solution de nitrate barytique, on verse de l'acide sulfurique. Il se forme un précipité blanc de sulfate barytique, et l'acide nitrique est déplacé.

c). Si l'acide du sel est gazeux ou volatil, il y a élimination de cet acide.

Exemple. Dans une dissolution de carbonate potassique, on verse de l'acide chlorhydrique. Il y a dégagement d'anhydride carbonique.

d). Quand les deux acides sont faibles, la décomposition a lieu en raison des masses qui réagissent.

Exemple. On fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à refus, dans une dissolution de carbonate potassique. — L'anhydride carbonique se dégage et il se forme du sulfhydrate de sulfure potassique.

Réciproquement, on fait ensuite arriver un courant d'anhydride carbonique dans la solution du sulfhydrate obtenue, l'acide sulfhydrique se dégage et il se reforme du carbonate potassique.

e). Quand les deux acides sont énergiques, la décomposition a lieu en raison des masses qui réagissent.

Exemple. On distille un mélange d'azotate de potasse et d'acide chlorhydrique, équivalent pour équivalent; il se forme du chlorure de potassium, et l'acide nitrique se dégage.

Réciproquement, on chauffe un mélange de chlorure de potassium et d'acide azotique en excès ; il se forme de l'azotate potassique, et de l'acide chlorhydrique se dégagera.

ACTION DES BASES SUR LES SELS.

993. — 1° *La base est la même que celle du sel.*

Il n'y a pas d'action, ou le sel se modifie en passant de sel acide à l'état de sel neutre ou de sel basique.

Exemple. A une dissolution de bichromate de potasse on ajoute de la potasse en quantité convenable; de rouge qu'elle était, cette dissolution devient jaune en se transformant en chromate neutre. De même l'acétate neutre de plomb avec l'oxyde de plomb donne l'acétate basique de plomb.

— 2° *La base est différente de celle du sel.*

a). Si l'une des bases est plus volatile que l'autre, elle sera déplacée.

Exemple. En chauffant une dissolution de chlorure ammonique avec un lait de chaux, il se produit un dégagement d'ammoniaque.

b). Si la base du sel est insoluble ou peu soluble dans l'eau, il y aura décomposition, et elle se précipitera.

Exemple. On verse de l'hydrate potassique dans une solution de sulfate cuivrique. Il se forme du sulfate potassique et il y a précipitation d'hydrate cuivrique, et par l'ébullition, d'oxyde cuivrique (l'hydrate perdant son eau).

c). Si la base ajoutée fait avec l'acide du sel un composé insoluble ou peu soluble, il y a décomposition.

Exemple. On ajoute de l'eau de chaux, à une solution de carbonate potassique. On obtient un précipité de carbonate de chaux, et la potasse devient libre. C'est sur cette réaction que s'appuie le procédé qui sert à préparer la potasse caustique (n°965).

d) Si la base ajoutée est insoluble, et qu'elle puisse faire avec l'acide de la solution saline une combinaison plus énergique, il y a décomposition.

Exemple. On ajoute de l'oxyde de zinc à une solution de sulfate ferrique, on obtient par l'ébullition un précipité d'hydrate ferrique et une dissolution contenant du sulfate zincique.

ACTION DES SELS SUR LES SELS.

994. — 1° *L'acide est le même dans les deux sels.*

Il peut en ce cas, se former un sel double.

Exemple. Une dissolution de sulfate d'alumine additionnée d'une dissolution de sulfate de potasse, produit un sel double nommé *alun* qui cristallise en octaèdres transparents, et qui a pour formule :

$$Al^2 (SO^4)^3, K^2SO^4 - H^2O.$$

— 2° *L'acide est différent dans les deux sels.*

a) Si l'échange des acides peut donner lieu à un composé insoluble, il y a décomposition.

Exemple. Dans une dissolution bien claire d'azotate barytique, on verse une solution de sulfate potassique ; il se produit un

précipité blanc de sulfate barytique et le liquide contient de l'azotate potassique.

b) Si l'échange des acides peut laisser les sels à l'état de dissolution, le sel le moins soluble se précipite le premier.

Exemple. On verse dans une dissolution d'azotate sodique une solution de chlorure de potassium, et l'on évapore le liquide; le chlorure de sodium, étant moins soluble que l'azotate de potassium se précipitera d'autant mieux qu'il est moins soluble à chaud qu'à froid. On l'enlève à l'aide d'un écumoire et l'azotate de potassium cristallise alors par refroidissement.

c) Si l'échange des acides peut donner lieu à des sels solubles dont la constitution soit plus stable, il y aura décomposition.

Exemple. Une dissolution de sulfate cuivrique additionnée d'une solution de chlorure de sodium se transforme, et de bleue qu'elle était primitivement devient verte parce qu'il se forme du chlorure de cuivre et du sulfate de sodium.

ÉTUDE DES SELS.

995. — On peut entreprendre l'étude des sels en considérant d'abord leurs acides ou leurs bases, et en les divisant en grandes catégories ou familles jouissant de propriétés analogues.

Nous considérerons leur étude d'après les caractères que les bases communiquent aux sels, et nous les partagerons en six sections savoir :(1)

PREMIÈRE SECTION.

Métaux alcalins proprement dits.

Potassium. — Sodium.

DEUXIÈME SECTION.

Métaux alcalino terreux.

Baryum. — Strontium. — Calcium. — Magnésium.

TROISIÈME SECTION.

Métaux terreux.

Aluminium. — Chrôme.

QUATRIÈME SECTION.

Métaux proprement dits ou usuels.

Fer. — Zinc. — Manganèse. — Nickel. — Cobalt.

CINQUIÈME SECTION.

Métaux demi-nobles.

Argent—Plomb.—Mercure.—Cuivre.—Bismuth.—Cadmium.

SIXIÈME SECTION.

Métaux nobles.

Étain. — Or. — Platine.

1. Il est entendu que dans cette classification nous ne tenons compte que des métaux les plus usuels.

PREMIÈRE SECTION.

SELS POTASSIQUES.

SULFATE POTASSIQUE. K^2SO^4.

996.— On prépare le sulfate potassique en ajoutant, par petites portions successives, du carbonate potassique en poudre, à de l'eau très légèrement acidulée d'acide sulfurique jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Dès que la saturation à froid semble complète, on chauffe légèrement la solution et on continue les additions de carbonate potassique jusqu'à ce que l'effervescence cessant de nouveau, on soit convaincu de la saturation à chaud.

On fait cette opération dans un petit matras où l'on a introduit l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Les additions de carbonate potassique en poudre, se font avec une spatule, et dès que le dégagement d'anhydride carbonique a cessé pour la seconde fois on filtre:

$$K^2CO^3 + H^2SO^4 = CO^2 + K^2SO^4 + H^2O.$$

On peut conserver le sulfate potassique en solution telle qu'elle vient d'être obtenue, pour constater les caractères des sels potassiques que nous allons énumérer.

Si au contraire on cherche à obtenir le sulfate potassique cristallisé, on fait évaporer la liqueur, et on la met à cristalliser.

On obtient des prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces, qui décrépitent dès qu'on les chauffe.

CARACTÈRES DES SELS POTASSIQUES.

997. —Les solutions potassiques sont généralement incolores, à moins que l'acide du sel ne soit un acide coloré.

Les sels potassiques sont solubles dans l'eau, beaucoup moins solubles dans l'alcool. Ils résistent à l'action de la chaleur.

Généralement les sels potassiques sont déliquescents.

Ils donnent les réactions suivantes que l'on exécute dans de petits tubes d'essai dont nous avons parlé au n° 389.

— 1° Un sel potassique dans une solution alcoolique, communique à la flamme une couleur violette qui se remarque spécialement sur son bord extérieur.

—2° Le *chlorure de platine* produit, dans les dissolutions potas-

siques, un précipité jaune serin pulvérulent de chlorure double de platine et de potassium $2\,KCl,\ PtCl^4$, surtout quand la liqueur est légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique. Le précipité est beaucoup plus insoluble dans l'alcool que dans l'eau ; aussi une addition d'alcool le fait-elle immédiatement apparaître.

—3° *L'acide tartrique* ajouté en excès à la dissolution d'un sel potassique, donne un précipité blanc, cristallin, de bi-tartrate potassique soluble dans beaucoup d'eau et dans les alcalis.

On favorise la formation du précipité par l'agitation et surtout l'addition de quelques gouttes d'alcool.

—4° *L'acide nitropicrique* y produit un précipité jaune pâle cristallin de nitropicrate potassique, beaucoup plus apparent par l'addition de quelques gouttes d'alcool.

—5° *L'acide perchlorique* y donne un précipité de perchlorate de potassium, beaucoup plus visible par l'addition de quelques gouttes d'alcool. Ce précipité est peu soluble dans l'eau froide.

— 6° *L'acide hydrofluosilicique* y forme un précipité gélatineux qui devient rapidement grenu. C'est un hydrofluosilicate de potassium.

—7° Le spectre de la flamme colorée par les sels de potassium est caractérisé par deux raies brillantes, l'une rouge brunâtre, l'autre violette.

Première section.

SELS SODIQUES.

Nitrate sodique. $Na\,NO^3$.

998. — On prépare le nitrate sodique en ajoutant, par petites portions successives, du carbonate sodique en poudre, à de l'eau légèrement acidulée d'acide nitrique jusqu'à cessation d'effervescence ; on renouvelle ces additions après avoir chauffé la liqueur pour saturer entièrement l'acide nitrique. On procède d'ailleurs comme dans l'opération précédente.

La plus grande partie de la liqueur filtrée et évaporée, laisse déposer par cristallisation des rhomboèdres incolores.

L'autre partie est essayée pour constater les caractères des sels sodiques.

CARACTÈRES DES SELS SODIQUES.

999. — Les sels sodiques sont très-solubles dans l'eau en donnant des solutions incolores, à moins que l'acide du sel soit

coloré. Ils résistent à l'action de la chaleur et sont pour la généralité efflorescents à l'air.

Ils ne donnent pas de précipité immédiat avec la plupart des réactifs qui servent à caractériser les sels potassiques. Cependant si les liqueurs sont très concentrées, il peut à la longue se former, avec le chlorure de platine et l'acide tartrique, des cristaux aiguillés et des prismes qui se distinguent des précipités plus grenus que les sels potassiques donnent avec ces réactifs.

—1° Un sel sodique dans une solution alcoolique communique à la flamme une forte coloration jaune qui masque, par son intensité et sa persistance, les colorations que les autres alcalis pourraient imprimer à cette même flamme.

—2° L'*antimoniate de potasse* précipite les solutions des sels sodiques, en donnant un composé blanc cristallin, d'antimoniate sodique, visible si la dissolution n'est pas trop étendue et si elle est neutre ou légèrement alcaline.

—3° Le *periodate de potasse* en solution concentrée produit dans les sels sodiques un précipité blanc.

—4° Le spectre de la flamme sodique est caractérisé par une raie jaune extraordinairement brillante. Si la température de la flamme sodique est très élevée, on remarque dans le voisinage de la raie jaune, les indices d'un spectre continu.

DEUXIÈME SECTION.

SELS BARYTIQUES.

Chlorure barytique. $BaCl^2$.

1000. — On prépare le chlorure barytique en fesant calciner à une haute température, un mélange intime de fécule et de sulfate barytique introduit dans un creuset brasqué (n° 261).

Le sulfate barytique est réduit en sulfure par le carbone que produit la fécule à cette haute température. Après refroidissement, on traite le sulfure barytique par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, et on fait bouillir la liqueur jusqu'à cessation de dégagement d'acide sulfhydrique ; ou bien, ce qui vaut mieux, on évapore cette liqueur acide jusqu'à siccité pour obtenir un sel bien neutre, puis on reprend le résidu par l'eau et on filtre.

Si on fait cristalliser une portion de cette dissolution, on obtient des tables rhomboïdales de chlorure de baryum inaltérables à l'air.

L'autre portion de la liqueur essayée donne les caractères suivants.

CARACTÈRES DES SELS BARYTIQUES.

1001. — Les sels barytiques solubles donnent des solutions incolores, à moins que l'acide du sel soit coloré. Généralement ils sont insolubles. Leur saveur est âcre et piquante.

La solution alcoolique d'un sel barytique colore la flamme en vert-jaunâtre.

—1° La *potasse* (l'hydrate potassique) ne précipite les sels barytiques qu'en solution concentrée. Le précipité blanc d'hydrate se redissout dans l'eau.

—2° L'*ammoniaque* ne les précipite pas, à moins qu'on ne chauffe, et si elle ne contient pas de carbonate ammonique.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate barytique soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, en donnant lieu à une effervescence.

—4° Le *phosphate sodique* donne un précipité blanc de phosphate barytique soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique.

—5° L'*acide sulfurique et les sulfates solubles* produisent immédiatement même dans les solutions les plus étendues, un précipité blanc de sulfate barytique insoluble dans les acides et dans les alcalis.

Le sulfate de potasse précipite à l'instant ces dissolutions.

—6° L'*acide hydrofluosilicique* donne un précipité blanc d'hydrofluosilicate barytique peu soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique.

—7° L'*acide oxalique ou les oxalates solubles* donnent un précipité blanc d'oxalate barytique mais seulement dans les dissolutions concentrées.

—8° Les *chromates et les bichromates alcalins* donnent un précipité jaune de chromate barytique soluble dans un excès d'acide.

— 9° Le spectre de la flamme colorée par un sel barytique se compose d'une série de bandes presque continues formées de rouge, de jaune, de vert et de vert bleuâtre.

Deuxième section.

SELS STRONTIQUES.

Azotate strontique $Sr\,(AzO^3)^2$

1002. — On l'obtient en ajoutant, par petites portions successives, du carbonate strontique en poudre à de l'eau aiguisée d'acide nitrique et ce jusqu'à cessation d'effervescence, puis saturant de la même manière la liqueur légèrement chauffée.

La dissolution d'azotate strontique filtrée et évaporée laisse déposer des cristaux octaédriques ou prismatiques qui sont efflorescents.

Caractères des sels strontiques.

1003. — Les solutions strontiques communiquent à la flamme alcoolique une couleur rouge pourpre.

Les sels solubles donnent des solutions incolores; ces sels offrent beaucoup de ressemblance avec les sels barytiques. La plupart des sels strontiques sont insolubles.

— 1° La *potasse* précipite les sels strontiques, surtout en solution concentrée. Le précipité blanc d'hydrate se redissout dans l'eau et dans le chlorure d'ammonium.

— 2° L'*ammoniaque* ne trouble pas à froid les solutions strontiques, quand elle est complétement exempte de carbonate.

Mais sous l'influence de la chaleur, il se forme un précipité très faible d'hydrate de strontiane qui est plus faible encore que pour les dissolutions barytiques dans les circonstances analogues. Le présence des sels ammoniacaux empêche ce précipité de se produire.

—3° Les *carbonates alcalins* précipitent les sels strontiques en donnant du carbonate de strontiane très volumineux d'abord, mais qui diminue rapidement.

—4 °Le *phosphate sodique* produit dans les sels strontiques un précipité blanc de phosphate strontique soluble dans les acides chlorydrique et nitrique.

—5 °L'*acide sulfurique et les sulfates alcalins* y forment un précipité blanc de sulfate de strontiane qui est insoluble dans les acides étendus. Ce précipité est décomposé complétement à la

température ordinaire, bien qu'un peu lentement par les carbonates alcalins, en donnant du carbonate de strontiane ; l'ébullition accélère cette décomposition.

—6° L'*acide hydrofluosilicique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions strontiques, même lorsqu'on fait chauffer la liqueur.

—7° L'*acide oxalique et les oxalates* troublent plus vite les solutions strontiques, que les solutions barytiques, quand elles sont étendues. — L'addition d'ammoniaque augmente la précipitation.

—8° Le *chromate neutre de potasse* ne trouble pas immédiatement les sels strontiques, mais par le repos on obtient un précipité jaune cristallin de chromate de strontiane soluble dans l'acide nitrique.

—9° Le *bichromate potassique* ne donne pas de précipité dans les dissolutions strontiques.

—10° L'*acide chlorhydrique* produit dans les dissolutions très concentrées de chlorure de strontium, un précipité qui se dissout quand on ajoute une grande quantité d'eau.

—11° Le spectre de la flamme colorée par un sel strontique présente 3 bandes d'un rouge foncé, trois bandes jaunes et une raie d'un bleu magnifique.

Deuxième section.

SELS CALCIQUES.

Chlorure calcique $Ca\ Cl^2$.

1004. — On l'obtient en ajoutant par petites portions successives du marbre blanc pulvérisé (carbonate de chaux) à de l'eau aiguisée d'acide chlohydrique, jusqu'à cessation d'effervescence, et renouvelant l'opération jusqu'à saturation de la liqueur chaude.

Celle-ci mise à cristalliser dépose de gros prismes à six pans.

Caractères des sels calciques.

1005. — Les sels calciques sont incolores. Le chlorure et le nitrate sont déliquescents et se dissolvent dans l'alcool absolu.

Ils communiquent à la flamme alcoolique une couleur rouge légèrement orangée.

—1° La *potasse* produit dans les dissolutions des sels de chaux un précipité d'hydrate qui n'est soluble que dans une proportion très-considérable d'eau. Ce précipité se dissout aussi très-bien dans le chlorure d'ammonium.

—2° L'*ammoniaque* n'y produit pas de précipité même par l'action de la chaleur, surtout quand les dissolutions sont étendues; il n'y a guère que dans les dissolutions concentrées qu'il se produit une faible trace de précipité.

—3° Les *carbonates alcalins* précipitent les dissolutions calciques en donnant un précipité blanc volumineux de carbonate calcique qui diminue beaucoup de volume par le repos. Ce précipité se dissout complétement à chaud dans le chlorure d'ammonium.

—4° Le *phosphate sodique* y donne un précipité blanc de phosphate de chaux soluble dans les acides.

—5° L'*acide sulfurique et les sulfates* ne donnent pas de précipité dans les dissolutions très étendues. Quand elles sont un peu moins étendues, le précipité se produit lentement. Quand elles sont concentrées, le précipité se manifeste de suite. Ce précipité est soluble dans les acides.

Le sulfate de potasse préparé à froid ne produit pas au premier moment, de précipité dans les dissolutions des sels neutres de chaux même quand elles sont très concentrées. On peut employer ce réactif pour distinguer la baryte de la chaux.

— 6° L'*acide hydrofluosilicique* ne produit pas de précipité dans les dissolutions des sels de chaux.

—7° L'*acide oxalique et les oxalates* produisent, même dans les dissolutions très étendues des sels de chaux, un précipité blanc d'oxalate de chaux qui augmente encore par le temps et surtout par l'addition d'ammoniaque qui sature l'acide libre. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

—8° Les *chromates et les bichromates* ne produisent aucun précipité dans les dissolutions des sels de chaux.

—9° Le spectre de la flamme colorée par un sel de chaux, présente deux raies rouges, plusieurs jaunes, une verte caractéristique, et enfin une dernière d'un bleu pourpre.

Deuxième section.

SELS MAGNÉSIQUES.

Sulfate Magnésique. $MgSO^4$.

1006. — On le prépare en ajoutant, par petites portions successives, à de l'eau légèrement acidulée d'acide sulfurique, de carbonate magnésique réduit en poudre fine, et ce jusqu'à cessation d'effervescence, et renouvelant l'opération jusqu'à saturation de la liqueur chaude.

Mise à cristalliser après filtration, le liquide laisse déposer des prismes rhomboïdaux droits, incolores et transparents.

CARACTÈRES DES SELS MAGNÉSIQUES.

1007. — Les sels magnésiques donnent des solutions incolores dont la saveur est désagréable, à la fois salée et amère.

Ils se décomposent à la chaleur rouge. — Les sels magnésiques qui sont insolubles dans l'eau, sont solubles dans l'acide chlorhydrique.

—1° La *potasse* produit, dans les dissolutions neutres des sels de magnésie, un précipité volumineux, blanc et floconneux d'hydrate de magnésie qui ne disparaît pas quand on l'étend d'eau, mais qui est soluble dans les sels ammoniacaux.

—2° L'*ammoniaque* ne précipite qu'incomplétement les dissolutions neutres, même quand elles sont exemptes de sels ammoniacaux.

Elle ne précipite pas les dissolutions acides, son addition produisant des sels doubles à base d'ammoniaque et de magnésie, qui sont solubles. Toutefois l'acide phosphorique précipitera dans ce cas le phosphate magnésico-ammonique.

—3° Le *carbonate neutre de potasse ou de soude* produit, dans les sels magnésiques, un volumineux précipité formé par une combinaison de carbonate de magnésie avec l'hydrate de magnésie, qui disparaît complétement quand on ajoute du chlorure d'ammonium.

Si cette addition de chlorure d'ammonium a été faite avant d'employer le carbonate, le précipité ne se forme pas. Si cependant, dans les deux cas, on fait bouillir la dissolution, il se forme un précipité volumineux pourvu que la proportion de carbonate potassique ne soit pas trop faible.

Le bicarbonate de potasse ne donne pas de précipité à froid, mais par l'ébullition l'anhydride carbonique se dégage, et l'on obtient le précipité cité plus haut.

—4° Le *phosphate de soude* donne surtout à chaud un précipité blanc et floconneux de phosphate de magnésie. En présence de sels ammoniacaux, le précipité est cristallin (phosphate magnésico ammonique $(PO^4)Mg\ AzH^4$. Il est soluble dans les acides, mais insoluble dans l'ammoniaque. L'agitation favorise la formation du précipité.

—5° L'*acide oxalique* ne précipite pas les sels magnésiens; mais l'oxalate d'ammoniaque donne un précipité blanc d'oxalate magnésique. Ce précipité ne se forme pas s'il y a dans la liqueur des sels ammoniacaux.

--6° Sous la flamme du chalumeau, les sels de magnésie humectés avec de l'azotate de cobalt, donnent par la calcination, une masse couleur rose. — Ils ne colorent pas la flamme de l'alcool.

TROISIÈME SECTION.

SELS D'ALUMINIUM.

SULFATE D'ALUMINIUM. $Al^2(SO^4)^3$.

1008. — On le prépare en traitant par l'acide sulfurique et la chaleur une argile blanche plastique parfaitement pulvérisée après une dessication préalable. L'argile, est comme on le sait, un silicate d'alumine hydraté. L'opération s'exécute dans une capsule de porcelaine sous un auvent disposé contre une cheminée qui puisse enlever complètement les vapeurs d'anhydride sulfurique qui se forment. Lorsque la substance est desséchée et que toute trace de vapeurs blanches a disparu, on traite la masse par l'eau chaude; celle-ci ne dissout que le sulfate aluminique si l'argile est bien pure. La silice reste indissoute, mais la plupart du temps, l'argile, quelque blanche qu'elle soit, renferme

toujours des traces d'oxydes de fer, et par l'attaque à l'acide sulfurique, cet oxyde se dissout et trouble la composition du sel. On y remédie en fesant chauffer la solution obtenue avec une dissolution de potasse caustique qui précipite l'alumine et l'oxyde de fer, mais qui redissout par un excès l'hydrate aluminique.

La liqueur par filtration donne donc une dissolution de sulfate aluminico potassique qui, mis à cristalliser, laisse déposer des octaèdres volumineux et transparents *d'alun potassique* beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

CARACTÈRES DES SELS ALUMINIQUES.

1009. — Les sels aluminiques sont très répandus dans la nature.

Le feldspath est un silicate double d'aluminium et de potassium.

L'argile pure se somme kaolin ou terre à porcelaine. Elle résulte de la désagrégation du feldspath par l'action de l'eau et de l'air; le silicate alcalin étant dissous et éliminé peu à peu.

Les solutions aluminiques sont incolores. Neutres et solubles, les sels d'alumine rougissent le papier bleu de tournesol. Ces mêmes sels sont décomposés par calcination. Ils ont une saveur acide et astringente.

—1° La *potasse* produit, dans les dissolutions neutres des sels aluminiques, un précipité blanc volumineux d'hydrate d'alumine soluble dans un excès du précipitant.

—2° L'*ammoniaque* produit, dans les mêmes circonstances, un précipité volumineux d'hydrate aluminique *presqu'*insoluble dans un excès du précipitant, d'autant plus insoluble en tout cas, qu'il y aura un plus grand nombre de sels étrangers dans la dissolution. Le chlorure d'ammonium n'empêche pas la précipitation ni dans ce cas ni dans les suivants, ce qui distingue essentiellement les sels d'alumine des sels de magnésie.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité d'hydrate aluminique *presqu'*insoluble dans un excès du précipitant.

Si la dissolution est concentrée, il y a d'ordinaire dégagement d'anhydride carbonique. Mais si l'excès de carbonate alcalin est considérable, il se peut qu'on n'observe pas d'effervescence parce qu'il se produit du bicarbonate alcalin.

—4° Le *phosphate sodique* produit un précipité volumineux de

phosphate d'alumine, qui se dissout dans les acides et dans un excès de potasse.

—5° L'*acide oxalique et les oxalates* ne produisent pas de précipité.

—6° Le *carbonate barytique* en poudre précipitecomplétement l'alumine de ses dissolutions.

—7° Le *sulfhydrate ammonique* produit un précipité d'hydrate d'alumine, et le gaz hydrogène sulfuré est mis en liberté.

—8° Les composés aluminiques chauffés avec de l'azotate de cobalt se colorent en beau bleu.

Troisième section.

SELS CHROMIQUES.

Chlorure chromique. Cr^2Cl^6.

1010. — Le chlorure chromique se prépare en traitant par de l'eau régale et la chaleur du sesquioxyde de chrome non calciné. On place dans une capsule de porcelaine l'oxyde de chrome en poudre on le recouvre d'eau régale, et on fait chauffer jusqu'à consistance sirupeuse de la matière.

On reprend ensuite par l'eau et la chaleur, et on filtre. On obtient une liqueur violacée, vert émeraude; vue par transparence, elle donne des reflets variés, et, mise à cristalliser elle ne dépose qu'une masse sirupeuse d'un vert foncé, qui, par calcination au contact de l'air, se transforme en sesquinoxyde de chrome avec dégagement de chlore. — Obtenu par voie sèche, le sesquichlorure de chrome se présente sous forme d'écailles fleur de pêcher.

CARACTÈRES DES SELS CHROMIQUES.

1011. — Les sels de chrome cristallisés ont généralement une couleur violette, alors que leur dissolution dans l'eau froide est violet-bleuâtre, rougeâtre par transparence.

Dès qu'on fait chauffer ces dissolutions, elles deviennent vertes-émeraude. Mises à cristalliser les dissolutions violettes sont les seules qui déposent des cristaux surtout par l'évaporation spontanée ; les autres ne laissent qu'une masse sirupeuse verte qui se redissout dans l'eau en donnant une dissolution vert-émeraude. Par l'évaporation spontanée peu à peu la couleur de cette

dissolution passe au violet et il se sépare de la dissolution un sel violet cristallisé.

Les sels chromiques ont une saveur douce. Ils sont décomposés par la calcination. L'acide nitrique ne détermine pas l'oxydation du sesquioxyde de chrome, et ne le transforme pas en acide chromique.

Si l'on chauffe une dissolution verte de sesquioxyde de chrome avec de l'acide nitrique, elle devient bleue après le refroidissement. Chauffés au rouge avec un mélange de carbonate et d'azotate de potasse, tous les composés du chrome se transforment en chromate potassique soluble dans l'eau.

—1° La *potasse* produit un précipité vert-clair d'hydrate soluble à froid dans un excès du précipitant. La couleur de cette dissolution est toujours verte. L'ébullition en précipite complétement l'oxyde de chrome.

L'addition de chlorure ammonique à cette dissolution potassique froide, en sépare à froid, un volumineux précipité gris-vert de sesquioxyde de chrome qui paraît violet à la lumière d'une bougie. La liqueur qui surnage est incolore.

—2° L'*ammoniaque* produit un précipité gris bleuâtre d'hydrate dans les deux dissolutions ; la liqueur qui surnage est colorée en rouge et contient encore du sesquioxyde de chrome. Elle en contient d'autant plus qu'on a mis plus d'ammoniaque. Par l'ébullition, le sesquioxyde est entièrement précipité.

—3° Les *carbonates alcalins* produisent un précipité vert clair d'hydrate qui contient un peu d'acide carbonique. Un excès du précipitant redissout une grande partie du précipité, en sorte que la liqueur qui surnage est verdâtre puis bleuâtre. Un grand excès du précipitant redissoudrait tout le sesquioxyde obtenu.

L'ébullition ne produit pas de précipité.

—4° Le *phosphate de soude* produit dans :

la dissolution violette,	*la dissolution verte* :
un précipité bleu violet qui est lourd et qui se rassemble rapidement. La liqueur qui surnage le précipité est colorée en violet rougeâtre faible.	il ne se produit pas d'abord de précipité, mais au bout de quelque temps il se produit un précipité vert volumineux.

—5° Le *carbonate barytique* précipite entièrement, même à froid le sesquioxyde de chrome dans les deux espèces de dissolution.

Mais la réaction est lente et la précipitation n'a lieu qu'au bout d'un temps assez long. Ce précipité est toujours verdâtre et la liqueur qui surnage tout à fait incolore.

—6° Le *sulphydrate ammonique* produit un précipité d'hydrate de sesquioxyde de chrome avec dégagement d'acide sulfhydrique.

QUATRIÈME SECTION.

SELS ZINCIQUES. $ZnSO^4$.

1010. — *Sulfate zincique.* On l'obtient en traitant du zinc pur par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, jusqu'à disparition du métal ; évaporant ensuite la liqueur dans une capsule de porcelaine pour chasser l'excès d'acide, et reprenant le résidu par l'eau chaude.

Après filtration, le liquide mis à évaporer fournit des prismes rhomboïdaux droits, incolores et très solubles dans l'eau.

CARACTÈRES DES SELS ZINCIQUES.

1011. — Les sels de zinc sont incolores en solution, quand les acides qui les forment ne sont pas colorés.

Tous ceux qui sont solubles dans l'eau sont décomposés par la calcination au contact de l'air ; et alors ils ne se dissolvent plus dans l'eau. Cependant le sulfate de zinc, n'est que partiellement décomposé. Le chlorure de zinc, est volatil au rouge.

Les dissolutions neutres rougissent le papier de tournesol.

Les sels de zinc insolubles dans l'eau se dissolvent très bien dans les acides. Leur saveur est métallique, astringente et très désagréable. Ils sont fort vénéneux.

—1° La *potasse* produit dans les dissolutions zinciques un précipité blanc gélatineux d'hydrate de zinc qui se dissout à froid dans un excès de précipitant.

—2° L'*ammoniaque* y produit également un précipité blanc gélatineux d'hydrate de zinc qui se dissout à froid dans un excès du précipitant.

—3° Les *carbonates alcalins* produisent un précipité blanc partiellement soluble dans un excès de précipitant, mais entièrement soluble dans la potasse ou l'ammoniaque.

— 4° Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc de cyanure zincique, soluble dans un excès de précipitant à cause de la formation d'un cyanure double de zinc et de potasse.

—5° Le *cyanure ferroso potassique* donne un précipité blanc gélatineux insoluble dans l'acide chlorhydrique libre. Si la dissolution est acide, le précipité paraît bleuâtre par suite de la décomposition de l'excès de réactif.

—6° Le *cyanure ferrico potassique* donne un précipité jaune rougeâtre qui se dissout dans l'acide chlorhydrique libre.

—7° Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne dans toutes les dissolutions zinciques, même alcalines par la potasse ou l'ammoniaque, un précipité blanc de sulfure de zinc, insoluble dans un excès de précipitant.

—8° L'*acide sulfhydrique* ne donne pas de précipité dans une dissolution acide d'un sel de zinc. Il précipite incomplétement les dissolutions neutres des sels de zinc qui sont formés par les acides forts inorganiques. Mais les dissolutions acides formées par les acides organiques, précipitent complétement.

—9° Tout composé zincique humecté d'azotate cobaltique et chauffé au rouge, donne une matière verte.

Quatrième section.

SELS FERREUX ET FERRIQUES.

SELS FERREUX.

Sulfate ferreux. $FeSO^4$.

1014. — On le prépare en traitant à froid du fer bien exempt de rouille, par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. L'opération se fait dans un matras surmonté d'un bouchon traversé par un bout de tube pour éviter le trop grand contact de l'air atmosphérique, dont l'action oxydante tend à transformer le sel ferreux en sel ferrique.

Le sulfate ferreux hydraté est en cristaux verdâtres présentant la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Ils s'obtiennent par cristallisation d'une solution très concentrée, soumise à l'évaporation spontanée. Ils absorbent rapidement l'oxygène de l'air pour former un sous-sulfate ferreux. Cela n'a pas lieu lorsque les sels se sont séparés par cristallisation d'une dissolution acide, ou bien lorsque les cristaux ont été lavés ou précipités au moyen de l'alcool.

La solution ferreuse doit se conserver à l'abri de l'air.

CARACTÈRES DES SELS FERREUX.

1015. — Les sels ferreux anhydres sont blancs. En solution, ils sont incolores ou légèrement colorés en bleu ou en bleu-verdâtre. Plus la dissolution contient d'acide non oxydant, plus la transformation du sel ferreux en sel ferrique a lieu lentement. — En revanche, plus elle est neutre, plus l'oydation marche rapidement. Elle devient immédiate si on ajoute à la dissolution une base énergique.

—1° La *potasse* produit dans la dissolution de protoxyde de fer un volumineux précipité d'hydrate ferreux, qui doit être blanc, mais qui, généralement, s'oxyde très vite et apparaît gris-verdâtre.

Dans la partie qui est en contact avec l'air atmosphérique, il passe assez promptement au vert plus foncé, puis devient rouge-brun.

—2° L'*ammoniaque* produit le même précipité d'hydrate ferreux. Si l'on ajoute à la dissolution ferreuse une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, l'ammoniaque ne forme pas le précipité d'hydrate ferreux; mais, par un séjour à l'air, il se sépare des flocons bruns d'hydrate ferrique.

—3° Les *carbonates alcalins* produisent un précipité blanc de carbonate ferreux et d'oxyde ferreux. Ce précipité devient vert, puis brun comme celui d'hydrate ferreux, mais beaucoup plus lentement.

—4° Le *cyanure de potassium* produit dans les dissolutions ferreuses un précipité rouge brun, qui se dissout complétement mais lentement dans un excès de précipitant. La dissolution contient du cyanure ferroso-potassique et ne précipite pas par le sulfhydrate ammonique.

—5° Le *cyanure ferroso-potassique* produit dans une dissolution bien ferreuse un précipité qui doit être blanc, mais qui, en général, est bleu-clair. — Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Si on le laisse reposer, il deviendra bleu foncé.

—6° Le *cyanure ferrico-potassique* produit un précipité bleu foncé de cyanure ferroso-ferrique ou bleu de Prusse insoluble dans les acides.

—7° Le *sulfhydrate ammonique* produit un précipité noir de sulfure ferreux qui s'oxyde par le contact de l'air et devient rouge-brun.

Ce caractère et l'extrême solubilité de ce précipité dans l'acide chlorhydrique très-étendu, permet de distinguer le sulfure de fer du sulfure de cobalt ou de nickel, qui ne sont pas décomposés par l'acide chlorhydrique étendu.

8° Le *nitrate d'argent* produit dans les dissolutions neutres un précipité d'argent métallique. Ce précipité est blanc, si on ajoute une petite quantité d'un acide étendu comme l'acide sulfurique.

Un peu d'ammoniaque ajouté au préalable à la dissolution d'argent, produit alors un précipité noir qui est une combinaison de sesquioxyde de fer et d'oxyde d'argent. On reconnaît ainsi les plus faibles traces de sels ferreux.

SELS FERRIQUES.

CHLORURE FERRIQUE. F^2Cl^6.

1016. — On l'obtient en dissolvant de la limaille de fer dans de l'eau régale évaporant à peu près à siccité pour chasser l'excès d'acide et reprenant le résidu par l'eau distillée. Cette préparation s'exécute dans une capsule de porcelaine. Il ne faut pas pousser trop loin l'évaporation de chlorure formé, pour éviter sa transformation en oxyde. Le mieux est de l'arrêter lorsque le résidu a pris la consistance sirupeuse.

La dissolution obtenue et mise à cristalliser laisse déposer des cristaux jaunes en lames rhomboédriques.

CARACTÈRES DES SELS FERRIQUES.

1017. — Les sels ferriques auhydres sont sous forme de poudre blanche.

Les dissolutions sont incolores ou jaunes; lorsqu'elles contiennent un acide libre. Elles deviennent rouges quand on les fait bouillir. Quand elles sont neutres, ces dissolutions sont toujours colorées et la coloration varie depuis le jaune, jusqu'au rouge brun ou rouge sang.

Les sels insolubles dans l'eau sont tous solubles dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus.

Les sels solubles dans l'eau sont décomposés par la calcination au contact de l'air.

—1° La *potasse* produit dans les dissolutions ferriques un pré-

cipité volumineux d'hydrate ferrique jaune brunâtre insoluble dans un excès de potasse.

—2° L'*ammoniaque* fournit le même précipité d'hydrate également insoluble dans un excès d'ammoniaque.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité rouge brun de couleur un peu plus claire que ceux qui précèdent; ce précipité est de l'hydrate ferrique contenant ordinairement un peu d'acide carbonique. Le carbonate alcalin ne précipite pas tout le sesquioxyde de fer. En effet la liqueur que l'on sépare du précipité par filtration se trouble d'elle même et laisse déposer des flocons bruns d'hydrate.

— 4° Le *cyanure de potassium* produit dans les dissolutions ferriques un précipité rouge brun qui est soluble dans un excès de précipitant; sa dissolution a une couleur brun foncé, elle contient du cyanure ferrico potassique dans lequel le sulfhydrate ammonique ne produit rien.

— 5° Le *cyanure ferroso potassique* produit un précipité bleu foncé de bleu de Prusse ou cyanure ferroso ferrique insoluble dans l'acide chlorhydrique.

— 6° Le *cyanure ferrico potassique* ne produit pas de précipité dans les sels ferriques. Mais la liqueur se colore en brun verdâtre.

—7° Le *sulfo-cyanure de potassium* (rhodanure depotassium) ne produit pas de précipité dans les solutions ferriques. Mais il donne une coloration rouge de sang très caractéristique et d'une sensibilité telle,qu'alors qu'on ne peut obtenir de précipité par le sulfhydrate ammonique, le sulfo-cyanure accuse une coloration pâle. Une quantité assez forte d'acide nitrique fait disparaître totalement la coloration, mais seulement au bout de quelque temps.

—8° Le *sulfhydrate ammonique* produit un précipité noir de sulfure de fer insoluble dans un excès de précipitant.

Par le contact de l'air ce précipité noir s'oxyde et se colore en un rouge brun. Pour de minimes quantités de sels ferriques, le sulfhydrate ne produit souvent qu'une coloration verdâtre.

—9° L'*acide sulfhydrique* produit dans les dissolutions ferriques un précipité blanc laiteux de soufre, provenant de la décomposition de l'acide sulfhydrique par suite de la réduction du sel ferrique en sel ferreux.

—1° La *potasse* produit dans les dissolutions manganiques un précipité volumineux brun foncé d'hydrate manganique ou manganoso-manganique.

La présence du chlorure ammonique n'empêche pas cette précipitation d'avoir lieu.

—2° L'*ammoniaque* agit de même.

—3° Les *carbonates alcalins* produisent un précipité d'hydrate manganique avec dégagement d'anhydride carbonique.

—4° Le *cyanure de potassium* ne produit pas de précipité dans les dissolutions manganiques. Il se forme une dissolution brun-clair de cyanure manganico-potassique dont le sulfhydrate ammonique ne précipite pas le manganèse.

— 5° Le *cyanure ferroso-potassique* forme un précipité gris verdâtre dans les dissolutions manganiques.

— 6° Le *cyanure ferrico-potassique* donne dans les mêmes circonstances un précipité brun.

— 7° Le *sulfhydrate ammonique* produit dans les dissolutions manganiques un précipité couleur chair.

—8° L'*acide sulfhydrique* ne produit pas de précipité de sulfure. Il ramène la solution manganique à l'état manganeux avec précipitation de soufre.

Quatrième groupe.

SELS COBALTIQUES.

Protochlorure cobaltique. $CoCl^2$.

1022. — On le prépare en dissolvant l'oxyde de cobalt, le carbonate de cobalt ou le métal lui même dans de l'acide chlorhydrique ; évaporant la dissolution à siccité et reprenant par de l'eau.

On obtient une dissolution rouge groseille qui, mise à cristalliser, laisse déposer des cristaux rouge groseille appartenant au type clinorhombique.

CARACTÈRES DES SELS COBALTIQUES.

1023. — Le cobalt fournit comme le fer et le manganèse des sels de protoxyde CoO et des sels de sesquioxyde Co^2O^3. Les premiers seuls sont assez stables et présentent des caractères bien tranchés.

Les sels cobaltiques anhydres sont lilas ou bleus. En solution, ils sont en général rouges.

— 1° La *potasse* produit dans les dissolutions de protoxyde de cobalt un précipité bleu qui devient vert grisâtre au contact de l'air ; il est complétement insoluble dans un excès de précipitant. Si la liqueur contient un peu de sesquioxyde, le précipité sera d'une couleur rouge plus ou moins foncée.

—2° L'*ammoniaque* produit un précipité bleu qui est une combinaison basique. A l'abri de l'air, ce précipité devient rosé ; au contact de l'air, il devient vert. Le précipité est soluble dans un excès de précipitant et ne reparaît pas par une addition de potasse.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité couleur fleur de pêcher qui contient du carbonate et de l'oxyde de cobalt. Ce précipité devient bleu ou violet quand on le chauffe, il est soluble dans l'ammoniaque et il y a dégagement d'anhydride carbonique.

—4° Le *cyanure de potassium* donne un précipité rouge brun, qui se dissout dans un excès de précipitant. La dissolution prend alors une couleur vert-d'herbe.

— 5° Le *cyanure ferroso-potassique* donne un précipité vert de cyanure ferroso-cobaltique. Ce précipité finit par devenir gris. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

— 6° Le *cyanure ferrico-potassique* donne un précipité brun-rougeâtre de cyanure ferrico-cobaltique insoluble dans l'acide chlorhydrique.

—7° Le *sulfhydrate ammonique* donne un précipité brun-noir de sulfure cobaltique très peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et insoluble dans les alcalis purs et carbonatés.

Quatrième groupe.

SELS NICKÉLIQUES.

Azotate nickélique. $Ni(AzO^3)^2$.

1024. — On l'obtient en traitant le métal par de l'acide azotique évaporant la dissolution à peu près à siccité et reprenant le résidu par de l'eau distillée. L'opération se fait dans une capsule. La solution évaporée dépose des cristaux monocliniques isomorphes avec ceux de l'azotate cobaltique.

CARACTÈRES DES SELS NICKÉLIQUES.

1025. — Les sels nickéliques sont jaunes quand ils sont anhydres. Hydratés ou en solution, ils sont d'un vert pomme qui devient parfois pour les dissolutions concentrées vert-émeraude. Leur réaction est toujours acide ; leur saveur d'abord douceâtre devient ensuite âcre et métallique.

— 1° La *potasse* produit dans les sels de nickel un précipité vert pomme d'hydrate de nickel, insoluble dans un excès de potasse et ne s'oxydant pas par le contact de l'air.

—2° L'*ammoniaque* produit un précipité vert pomme qui disparaît dans un excès de réactif, en donnant une liqueur bleu-violacé, qui précipite l'hydrate de nickel quand on lui ajoute de la potasse. C'est là un moyen de séparer le nickel du cobalt.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité vert pomme un peu plus pâle que le précipité d'hydrate. C'est un mélange de carbonate et d'hydrate de nickel insoluble dans un excès de réactif.

—4° Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc-verdâtre qui se dissout complétement dans un excès de précipitant.

L'addition d'acide chlorhydrique le reprécipite. Mais le sulfhydrate ammonique ne précipite pas le nickel de cette dissolution.

—5° Le *cyanure ferroso-potassique* précipite le cyanure ferroso-nickélique blanc avec une pointe de vert, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

—6° Le *cyanure ferrico-potassique* donne un précipité jaune-brunâtre de cyanure ferrico-nickélique insoluble dans l'acide chlorhydrique.

—7° Le *sulfhydrate ammonique* précipite en noir le sulfure de nickel ; ce précipité est très peu dissous par l'acide chlorhydrique étendu même bouillant.

Le précipité n'est pas entièrement insoluble dans un excès de sulfhydrate ni dans les alcalis. — Mais si le sulfhydrate est bien incolore, il ne dissout rien du précipité de sulfure.

CINQUIÈME SECTION.

SELS MERCUREUX ET SELS MERCURIQUES.

Azotate mercureux. $Hg^2(AzO^3)^2$.

On l'obtient en faisant digérer du mercure en excès avec de l'acide nitrique étendu de la moitié de son volume d'eau, jusqu'à ce qu'on obtienne des cristaux prismatiques courts.

Ces cristaux obtenus, on décante la liqueur et on les dissout dans l'eau.

CARACTÈRES DES SELS MERCUREUX.

1027. — Les sels mercureux sont incolores en solution. Ils offrent en général une réaction acide. Ils sont décomposés par l'eau surtout quand on les fait bouillir, et on obtient alors du mercure métallique, tandis que la partie dissoute s'est transformée en sel mercurique.

—1° La *potasse* produit dans les dissolutions mercureuses un précipité gris noirâtre d'oxyde mercureux insoluble dans un excès du précipitant. Il est rare que le précipité ne contienne pas un peu d'oxyde mercurique et de mercure métallique.

—2° L'*ammoniaque* produit également un précipité gris noirâtre, insoluble dans un excès du précipitant.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc sâle qui noircit par l'ébullition parce qu'il laisse séparer du mercure métallique.

—4° L'*acide chlorhydrique et les chlorures* donnent un précipité blanc de chlorure mercureux (calomel), qui noircit par l'ammoniaque et qui est insoluble dans l'eau et dans les acides, mais qui est soluble dans l'eau régale. Par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, il dépose du mercure métallique.

—5° L'*iodure de potassium* produit un précipité vert olive d'iodure mercureux, qu'un excès d'iodure alcalin transforme en mercure métallique et en iodure mercurique qui se dissout.

—6° Le *cyanure ferroso-potassique* donne un précipité blanc gélatineux.

— 7° Le *cyanure ferrico-potassique* donne un précipité rouge brun qui devient blanc au bout de quelque temps.

—8° Le *sulfhydrate ammonique* précipite les solutions mercureuses en noir. Le précipité est insoluble dans l'ammoniaque et dans un excès de précipitant.

— 9° L'*acide sulfhydrique* précipite en noir le sulfure mercureux peu soluble dans l'acide nitrique étendu.

—10°Le *chromate potassique* donne un précipité rouge de chromate mercureux.

— 11° Le *zinc métallique* précipite le mercure sous forme de poudre grise.

—12°L'*acide sulfurique étendu* donne un précipité blanc de sulfate mercureux très peu soluble dans les acides; mais décomposable immédiatement par la potasse ou les carbonates alcalins.

Azotate Mercurique. — $Hg(AzO^3)^2$.

1028. — On l'obtient en dissolvant un peu de mercure dans de l'acide azotique concentré ; évaporant l'excès d'acide à une douce chaleur et reprenant le résidu par l'eau qui dissout entièrement l'azotate formé.

Par évaporation on obtient des cristaux volumineux sous forme de paillettes rhomboïdales.

CARACTÈRES DES SELS MERCURIQUES.

1029. — Les sels mercuriques présentent ordinairement une réaction acide. Leurs solutions sont incolores et facilement ramenées au minimum d'oxydation par les agents réducteurs; ainsi ceux-ci transforment les solutions mercuriques en solutions mercureuses, puis si on continue à les faire réagir, ils en séparent du mercure métallique.

—1° La *potasse* y produit un précipité jaune d'hydrate mercurique insoluble dans un excès de précipitant.

—2° L'*ammoniaque* donne un précipité blanc *d'ammoniure* de mercure (fulminate de mercure) un peu soluble dans un grand excès de précipitant mais soluble dans les acides libres.

—3°Le *carbonate potassique* donne un précipité rouge brun dans lequel se trouve un peu d'oxyde mercurique. Par l'ébullition, il se transforme complétement en oxyde mercurique.

—4° L'*acide chlorhydrique et les chlorures* ne produisent rien.

—5° L'*Iodure de potassium* donne un beau précipité rouge vif

d'iodure mercurique soluble dans un excès du précipitant, et reparaissant par l'addition d'une nouvelle portion de la liqueur mercurique.

— 6° Le *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc qui devient rapidement bleu.

—7° Le *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité.

—8° Le *sulfhydrate ammonique* donne un précipité noir qui ne devient de cette couleur qu'après avoir passé par diverses transformations offrant toutes une gradation de teintes depuis le blanc jusqu'au brun-foncé. Cela tient à la formation d'un composé d'oxyde et de sulfure de mercure, qu'un excès de sulfhydrate transforme définitivement en sulfure mercureux.

Ce sulfure est peu attaqué par les acides nitrique ou chlorhydrique séparément. Mais il est dissous par l'eau régale.

—9° L'acide sulfhydrique agit comme le sulfhydrate d'ammoniaque en réduisant la dissolution mercurique en dissolution mercureuse.

—10° Le zinc métallique précipite la dissolution mercurique, comme la dissolution mercureuse.

Cinquième section.

SELS ARGENTIQUES.

Nitrate d'argent. — $Ag\ Az\ O^3$.

1030. — On l'obtient en dissolvant dans l'acide nitrique une pièce de monnaie d'argent. La dissolution nitratée entraîne en même temps que l'argent, le cuivre auquel il était mélangé pour produire le titre du métal monnaie. Après l'avoir évaporée à peu près à siccité, on reprend le résidu par de l'eau distillée et on plonge dans la dissolution de nitrate de cuivre et de nitrate d'argent, une lame de cuivre bien décapée.

L'argent se précipite immédiatement sur cette lame, et lorsqu'on s'aperçoit qu'il ne se produit plus le moindre dépôt métallique on nettoie parfaitement la lame de cuivre, pour lui enlever tout l'argent, puis on laisse reposer le précipité. La liqueur bleue est décantée et, par des lavages répétés à l'eau distillée d'abord, puis à l'eau ammoniacalisée, on débarrasse l'argent de toute trace de

solution cuivrique. L'argent ainsi obtenu est alors dissous dans l'acide nitrique; la solution est évaporée à siccité puis reprise par l'eau.

Elle fournit des cristaux en tables transparentes incolores, anhydres, parfaitement neutres qui appartiennent à un prisme orthorhombique.

CARACTÈRES DES SELS ARGENTIQUES.

1031. — Les solutions argentiques sont incolores, vénéneuses et douées d'une saveur métallique très-désagréable. Elles produisent sur la peau des taches noires qui ne disparaissent qu'avec le temps.

La lumière noircit les dissolutions en les réduisant superficiellement, aussi les conserve-t-on dans des flacons noircis. La chaleur en décompose un très grand nombre, et beaucoup de métaux peuvent en précipiter complétement l'argent métallique.

— 1° La *potasse* produit dans les dissolutions argentiques un précipité brun clair d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de précipitant, mais soluble dans l'ammoniaque. En fesant bouillir la liqueur le précipité devient noir, sans changer de composition.

—2° L'*ammoniaque* produit un précipité brun clair d'oxyde d'argent, soluble dans un excès du précipitant.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc jaunâtre de carbonate argentique, soluble dans l'ammoniaque.

—4° L'*acide chlorhydrique et les chlorures* donnent un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent, soluble dans l'ammoniaque.

Ce précipité est insoluble dans les acides étendus. L'acide chlorhydrique concentré en dissout une petite quantité surtout à chaud.

—5° L'*iodure de potassium* donne un précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent, soluble dans un excès du précipitant mais insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique étendu.

—6° Le *cyanure ferroso-potassique* donne un précipité blanc du cyanure ferroso-argentique.

—7° Le *cyanure ferrico-potassique* donne un précipité rouge foncé de cyanure ferrico-argentique.

—8° Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité noir de sulfure d'argent insoluble dans un excès de précipitant et dans l'ammoniaque.

— 9° L'*acide sulfhydrique* donne un précipité noir de sulfure d'argent.

—10°Le *chromate potassique* donne un précipité brun rouge de chromate d'argent, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique étendu.

Tous les précipités blancs donnés par les solutions argentiques noircissent très facilement à la lumière.

Cinquième section.

SELS PLOMBIQUES.

Azotate plombique. $Pb\ (NO^3)^2$.

1032. — On obtient l'azotate plombique en traitant par de l'eau chaude aiguisée d'acide nitrique, l'oxyde rouge de plomb surnommé dans le commerce *minium*, qui n'est autre qu'un oxyde intermédiaire, c'est-à-dire, une combinaison d'oxyde et de bioxyde de plomb, ou *plombate plombique*.

$$Pb^3O^4 = 2\ PbO,\ PbO^2.$$

En présence de l'acide nitrique, cette combinaison se dissocie. L'acide s'empare de l'oxyde plombique pour former le nitrate, tandis que l'acide plombique ou le bioxyde plombique PbO^2 reste indissous. Or, le bioxyde de plomb est une poudre brune. Il en résulte que tant que le résidu du traitement du minium fournira une poudre brune, il y aura de l'acide nitrique en excès qu'il faudra saturer par des additions de minium, jusqu'à ce qu'il reste une certaine quantité de ce minium *rouge* inattaqué.

L'évaporation et la cristallisation de cette solution saturée fournit des octaèdres réguliers, blancs, anhydres, qui décrépitent quand on les chauffe et qui ne sont autres que le nitrate plombique.

1033. — On peut encore l'obtenir en ajoutant à de l'eau légèrement acidulée d'acide nitrique, du carbonate plombique réduit en poudre (céruse) et ce jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence.

CARACTÈRES DES SELS PLOMBIQUES.

1034. — Les sels plombiques solubles, donnent des solutions incolores qui possèdent une saveur sucrée avec arrière-goût métallique, et qui sont très vénéneuses.

— 1° La *potasse* produit dans les dissolutions plombiques un précipité blanc d'hydrate de plomb, qui se dissout complétement dans un excès du précipitant, surtout à chaud.

— 2° L'*ammoniaque* produit un précipité blanc qui ne se dissout pas dans un excès du précipitant.

— 3° Les *carbonates alcalins* produisent un précipité blanc de carbonate plombique, soluble dans la potasse, mais non complétement insoluble dans un excès du précipitant ; ce qui tient à ce que le précipité contient parfois un peu d'hydrate plombique.

—4° L'*acide chlorhydrique et les chlorures* donnent un précipité blanc cristallin de chlorure plombique dans les dissolutions pas trop étendues. Ce précipité est soluble dans l'eau bouillante, dans une grande quantité d'eau froide, ou dans la potasse. Il est d'autant plus insoluble que la liqueur contient plus d'acide chlorhydrique.

—5° L'*iodure de potassium* donne un précipité jaune d'iodure de plomb, soluble dans un grand excès du précipitant, ou dans la potasse.

L'ammoniaque le transforme en iodure basique blanc.

—6° L'*acide sulfurique et les sulfates* donnent un précipité blanc de sulfate de plomb soluble dans la potasse.

— 7° Le *chromate potassique* donne un précipité jaune de chromate de plomb, soluble dans la potasse, insoluble dans l'acide nitrique étendu. Traité par l'ammoniaque le précipité devient basique et rouge.

— 8° L'*acide sulfhydrique* produit un précipité noir de sulfure de plomb, insoluble dans l'ammoniaque.

— 9° Le *zinc métallique* précipite le plomb de ses dissolutions sous forme de lames gris-noirâtre brillantes. (Arbre de Saturne.)

— 10° Le *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc de cyanure ferroso plombique.

—11° Le *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité.

Cinquième section.

SELS BISMUTHIQUES.

Chlorure bismuthique. $BiCl^3$.

1035. — On le prépare en dissolvant du bismuth métallique dans l'eau régale, évaporant l'excès d'acide et reprenant la masse

sirupeuse par de l'eau. Si cette addition d'eau produit un léger précipité blanc, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à la dissolution pour redissoudre l'oxychlorure de bismuth formé.

CARACTÈRES DES SELS BISMUTHIQUES.

1036. — Les solutions des sels bismuthiques sont généralement incolores. Additionnées d'une grande quantité d'eau, elles donnent des précipités blancs de sous-sels.

— 1° La *potasse* donne dans ces dissolutions un précipité blanc d'hydrate bismuthique insoluble dans un excès.

—2° L'*ammoniaque* agit de même.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate bismuthique, insoluble dans un excès de précipitant.

— 4° Le *bicarbonate potassique* donne le même précipité, mais avec dégagement d'acide carbonique.

— 5° Le *cyanure ferroso-potassique* donne un précipité blanc de cyanure ferroso-bismuthique, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

— 6° Le *cyanure ferrico-potassique* produit un précipité jaune pâle de cyanure ferrico-bismuthique, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

—7° L'*iodure de potassium* produit un précipité brun d'iodure bismuthique soluble dan un excès du précipitant.

— 8° Le *chromate potassique* produit un précipité jaune de chromate bismuthique, soluble dans l'acide nitrique étendu.

— 9° L'*acide sulfhydrique* produit un précipité noir ou brun noir de sulfure bismuthique, insoluble dans l'ammoniaque.

— 10° Le *zinc métallique* précipite le bismuth de ses dissolutions même laiteuses, sous forme de poudre noire spongieuse.

Cinquième section.

SELS CUIVRIQUES.

Sulfate cuivrique. $CuSO^4$.

1037. — On l'obtient en traitant le cuivre en feuille, découpé en morceaux, par l'acide sulfurique et la chaleur. Il se produit de l'anhydride sulfureux et le résidu, après évaporation de l'excès d'acide, n'est autre que le sulfate cuivrique anhydre. Repris par l'eau distillée, il donne une solution bleue qu'on

filtre, et qui mise à cristalliser laisse déposer des parallélipipèdes d'un beau bleu. Il est insoluble dans l'alcool.

CARACTÈRES DES SELS CUIVRIQUES.

1038. — Les dissolutions des sels cuivriques sont colorées en bleu ou en bleu-verdâtre, tandis que les sels cuivreux restent incolores.

Un sel cuivrique communique à la flamme alcoolique une couleur verte caractéristique.

— 1° La *potasse* produit dans les dissolutions cuivriques un précipité bleu d'hydrate cuivrique. Si on fait bouillir ce précipité avec un excès de potasse, il devient brun, puis noir et se dépose facilement. Ce changement provient de ce que l'hydrate a perdu, entièrement ou à peu près, son eau d'hydratation. Cependant si la quantité de potasse est trop petite pour produire la décomposition complète, on n'obtient pas de précipité noir, mais un précipité vert clair formé par un sel basique d'oxyde de cuivre.

—2° L'*ammoniaque* ajoutée en petite quantité aux solutions cuivriques, produit un précipité bleu verdâtre formé par un sel basique de cuivre, soluble dans un excès du précipitant en formant une liqueur bleue qu'on a nommé le bleu *saphyrin*.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité bleu verdâtre volumineux de carbonate cuivrique mélangé d'hydrate cuivrique. Lavé à l'eau froide ce précipité devient plus lourd et vert.

—4° Le *cyanure ferroso-potassique* donne un précipité rouge-brun de cyanure ferroso-cuivrique, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

L'ammoniaque décompose le précipité, mais il ne le dissout pas.

—5° Le *cyanure ferrico-potassique* produit un précipité jaune verdâtre de cyanure ferrico-cuivrique, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

—6° L'*iodure de potassium* produit un précipité blanc d'iodure de cuivre, soluble dans un excès du précipitant.

—7° Le *chromate potassique* donne un précipité rouge brunâtre de chromate cuivrique, soluble dans l'ammoniaque en donnant une liqueur vert émeraude. Ce précipité est soluble dans l'acide nitrique étendu.

—8° L'*acide sulfhydrique* produit un précipité noir de sulfure cuivrique, insoluble dans l'ammoniaque du moins en quantité appréciable.

—9° Le *zinc et le fer métalliques* précipitent le cuivre de ses dissolutions ; le premier sous forme de dépôt noir, le second avec la couleur rouge brillant qui lui est propre.

Cinquième section.

SELS CADMIQUES.

Chlorure cadmique. $CdCl^2$.

1039. — On l'obtient en dissolvant du cadmium métallique dans de l'eau régale ; évaporant l'excès d'acide jusqu'à ce que la liqueur soit devenue sirupeuse et reprenant ensuite par l'eau distillée.

Par l'évaporation de cette dissolution, on obtient une masse cristalline formée de paillettes brillantes.

CARACTÈRES DES SELS CADMIQUES.

1040. — La plupart des sels cadmiques sont incolores et solubles dans l'eau. Leur saveur est métallique et désagréable.

—1° La *potasse* produit dans les dissolutions cadmiques un précipité blanc d'hydrate de cadmium insoluble dans un excès de précipitant.

—2° L'*ammoniaque* produit un précipité blanc d'hydrate très-soluble dans un faible excès du précipitant. Dans cette dissolution ammoniacale d'hydrate cadmique, on peut précipiter ce dernier par la potasse.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate cadmique contenant une légère quantité d'hydrate cadmique. Ce précipité est insoluble dans un excès du précipitant.

—4° Le *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc très légèrement jaunâtre de cyanure ferroso cadmique soluble dans l'acide chlorhydrique.

—5° Le *cyanure ferrico-potassique* donne un précipité jaune de cyanure ferrico-cadmique soluble dans l'acide chlorhydrique.

—6° L'*acide sulfhydrique* produit un précipité jaune-serin de sulfure cadmique insoluble dans l'ammoniaque et dans les sulfures alcalins.

—7° Le *carbonate ammonique* produit un précipité blanc de carbonate cadmique, insoluble dans un excès de précipitant, et quand bien même la dissolution contiendrait un excès de chlorure ammonique.

—8° Le *zinc métallique* précipite le cadmium à l'état métallique sous forme d'écailles gris-brillant.

SIXIÈME SECTION.

SELS STANNEUX. — SELS STANNIQUES.

Chlorure stanneux (bichlorure d'étain). $SnCl^2$.

1042. — On l'obtient en traitant un excès d'étain en rognures ou en feuilles découpées par l'acide chlorhydrique et la chaleur, et faisant évaporer la liqueur jusqu'à cristallisation.

Le chlorure stanneux anhydre est brillant et présente une cassure vitreuse. Il est fusible et volatil au rouge blanc.

Il se dépose de ses dissolutions en prismes blancs qui passent facilement au jaunâtre. Il cristallise quelquefois en octaèdres.

CARACTÈRES DES SELS STANNEUX.

Les sels stanneux solubles ont une réaction acide, leur saveur est styptique et persistante ; ils communiquent aux doigts une odeur désagréable. Une grande quantité d'eau les décompose en sous-sel qui se précipite, et en sel acide qui reste dissous. Les solutions stanneuses sont incolores.

—1° La *potasse* donne un précipité blanc d'hydrate stanneux, soluble dans un excès du précipitant. Quand on fait bouillir cette dissolution, elle se décompose en étain métallique et en stannate alcalin qui reste en dissolution.

— 2° L'*ammoniaque* donne un précipité blanc d'hydrate stanneux, insoluble dans un excès de réactif, et se transformant par l'ébullition en oxyde stanneux cristallin, brun-verdâtre.

— 3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité d'hydrate stanneux, insoluble dans un excès de précipitant, avec dégagement d'anhydride carbonique.

—4° Le *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité blanc gélatineux de cyanure ferroso-stannique.

—5°Le *cyanure ferrico-potassique* donne un précipité blanc de cyanure ferrico-stannique, soluble dans l'acide chlorhydrique.

— 6° L'*acide sulfhydrique* donne un précipité brun de sulfure stanneux, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

—7° Le *sulfhydrate ammonique* produit un précipité brun de sulfure stanneux, soluble dans un excès du précipitant. Cependant pour obtenir une dissolution tout à fait complète, quand le précipité est volumineux, il est quelquefois nécessaire de faire chauffer le précipité couvert de sulfhydrate avec un peu de soufre pulvérisé.

— 8° Le *chlorure d'or* ajouté à une solution stanneuse additionnée d'un peu d'acide azotique, donne une coloration pourpre, ou un précipité brun nommé *Pourpre de Cassius*. Cette réaction ne se produit bien qu'avec un mélange de sel stanneux et de sel stannique.

—9°Le *zinc métallique* plongé dans une dissolution stanneuse, se recouvre rapidement d'un dépôt spongieux d'étain métallique.

Chlorure stannique (tétrachlorure d'étain). $Sn.Cl.^4$

1043. — On obtient le chlorure stannique en dissolvant de l'étain pur dans de l'eau régale, évaporant la solution jusqu'à consistance sirupeuse pour chasser l'excès d'acide et reprenant par l'eau.

Cette solution mise à cristalliser fournit un chlorure hydraté.

CARACTÈRES DES SELS STANNIQUES.

1044. — Les sels stanniques forment des solutions incolores, qui précipitent parfois, quand on leur ajoute une grande quantité d'eau et quand ils n'ont pas une acidité bien prononcée.

— 1° La *potasse* produit dans les dissolutions stanniques un précipité blanc gélatineux d'acide stannique, soluble dans un excès de précipitant et dans les acides.

—2°L'*ammoniaque* donne un précipité blanc gélatineux d'acide stannique, soluble dans un excès de précipitant.

— 3° Les *carbonates alcalins* produisent un précipité blanc d'acide stannique, difficilement soluble dans un excès de précipitant, et donnant lieu à un dégagement d'anhydride carbonique.

— 4° Le *cyanure ferroso-potassique* donne un précipité blanc abondant gélatineux et non soluble dans l'acide chlorhydrique.

— 5° Le *cyanure ferrico-potassique* ne donne aucun précipité.

— 6° L'*acide sulfhydrique* produit, au bout de quelque temps seulement, un précipité jaune de sulfure stannique ressemblant au précipité de sulfure d'arsenic. Ce précipité s'obtient mieux quand on a fait chauffer la liqueur.

Il est soluble dans la potasse, l'ammoniaque, et dans les carbonates alcalins, mais plus difficilement dans ces derniers.

—7°Le *sulfhydrate ammonique* donne un précipité jaune soluble dans un excès de précipitant et dans les alcalis.

—8°Le *chlorure d'or* ne donne pas de précipité si la solution ne contient pas de sel stanneux.

—9°Le *zinc métallique* ne précipite l'étain que si la dissolution stannique contient un excès d'acide chlorhydrique libre. Sinon il précipite l'hydrate stannique sous forme gélatineuse.

Sixième section.

SELS ANTIMONIEUX. — SELS ANTIMONIQUES.

Chlorure antimonieux (trichlorure d'antimoine). $SbCl^3$.

1045. — On le prépare en dissolvant de l'antimoine métallique dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, et de manière à conserver toujours un excès de métal indissous.

Après évaporation de l'excès d'acide, on reprend par l'eau, et la solution mise à cristalliser laisse déposer une masse blanche, transparente, d'une consistance butyreuse.

CARACTÈRES DES SELS ANTIMONIEUX.

1046. — Les solutions antimonieuses acides se décomposent lorsqu'on les étend d'eau ; il se forme un précipité blanc qui est un sous-sel ou même de l'oxyde d'antimoine, si la quantité d'eau est assez grande.

Ce précipité est soluble dans l'acide tartrique, ou dans l'acide citrique ; aussi la présence de ces acides empêche-t-elle la précipitation de l'oxyde antimonique.

—1°La *potasse* donne un précipité blanc d'hydrate antimonieux soluble dans un grand excès de précipitant.

—2° L'*ammoniaque* donne un précipité blanc d'hydrate antimonieux insoluble dans un excès.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc d'hydrate soluble dans un excès de précipitant surtout à chaud, et produisant un dégagement d'anhydride carbonique.

— 4° Le *cyanure ferroso-potassique* donne un précipité blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique.

—5° Le *cyanure ferrico-potassique* ne donne pas de précipité.

—6° L'*acide sulfhydrique* donne un précipité rouge orangé ou rouge feu, très caractéristique. Il ne précipite pas les solutions des antimonites alcalins. Le précipité obtenu est soluble dans les alcalis, mais il n'est dissous qu'à chaud par l'acide chlorhydrique.

—7° Le *sulfhydrate ammonique* donne le même précipité qui devient aussitôt soluble dans le précipitant.

—8° Le *zinc métallique* précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

— 9° Le *chlorure d'or* est réduit lentement par les sels antimonieux. A chaud la réduction est plus rapide et l'or se précipite.

—10° Le *nitrate d'argent* donne dans une solution d'antimonite un précipité noir, insoluble dans l'ammoniaque. Ce précipité est un mélange d'oxyde antimonieux et d'oxyde d'argent.

SELS ANTIMONIQUES.

Chlorure antimonique (pentachlorure d'antimoine). $SbCl^5$.

1047. — On l'obtient en dissolvant l'antimoine métallique dans l'eau régale, évaporant jusqu'à consistance sirupeuse la dissolution par l'eau et la reprenant par l'eau.

Cette dissolution mise à cristalliser donne des cristaux déliquescents très solubles.

CARACTÈRES DES SELS ANTIMONIQUES.

1048. — Les solutions des sels antimoniques sont incolores.

Quand elles sont alcalines les acides les précipitent, même l'acide carbonique, et le précipité obtenu se redissout bien dans l'acide chlorhydrique.

Ces solutions alcalines ne sont pas précipitées par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate ammonique. Au contraire, les dissolutions acides précipitent de suite.

— 1° La *potasse* produit un précipité d'hydrate antimonique, soluble surtout à chaud dans un excès du précipitant.

—2° L'*ammoniaque* donne le même précipité mais insoluble complétement dans un excès du précipitant.

—3°Les *carbonates alcalins* donnent un précipité d'hydrate antimonique, insoluble dans un excès de précipité et dont l'apparition provoque un dégagement d'anhydride carbonique.

—4°L'*acide sulfhydrique* précipite les dissolutions antimoniques moins rapidement qu'il ne le fait pour les dissolutions antimonieuses. On obtient un précipité jaune orangé de pentasulfure d'antimoine, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins.

—5°Le *sulfhydrate ammonique* produit le même précipité mais le redissout aussitôt.

—6° Le *chlorure d'or* n'est pas réduit par les dissolutions antimoniques, comme il l'est par les dissolutions antimonieuses.

—7° Le *nitrate d'argent* donne dans les sels antimoniques un précipité soluble dans l'ammoniaque.

Ces deux derniers caractères servent à distinguer les solutions antimoniques des solutions antimonieuses.

Sixième section.

SELS AURIQUES.

Chlorure d'or. Au Cl^3.

1049. — On l'obtient en dissolvant de l'or laminé en feuille, dans de l'eau régale, sous l'influence d'une douce chaleur. Après concentration, la liqueur se prend en une masse cristalline rouge foncé, déliquescente, très soluble dans l'eau et dans l'eau additionnée d'alcool.

Il faut avoir soin de ne pas pousser la concentration trop loin, parce qu'on décomposerait le sel d'or.

La solution de chlorure aurique est jaune quand elle est étendue ; elle fonce en couleur par la concentration. Elle tache fortement la peau en violet.

CARACTÈRES DES SELS D'OR.

1050. — Les sels d'or en solution sont colorés en jaune ou en jaune brunâtre. Ils ont une réaction franchement acide.

Ils se réduisent avec facilité sous l'influence de réductifs tels que le chlorure stanneux, le sulfate ferreux, l'anhydride sulfureux, l'acide oxalique, etc.

— 1° La *potasse* produit un précipité rougeâtre d'oxyde d'or, dans les dissolutions concentrées, surtout quand on favorise la réaction par la chaleur.

A froid et dans les dissolutions étendues, la potasse ne précipite pas ; quelquefois elle colore simplement la liqueur en vert ou vert brunâtre.

—2° L'*ammoniaque* produit un précipité jaune, insoluble dans un excès d'ammoniaque. C'est *l'or fulminant* ou l'ammoniure d'or.

—3° Les *carbonates alcalins* ne donnent pas de précipité à froid; à chaud, il se sépare un volumineux précipité d'hydrate aurique.

—4° L'*acide oxalique* réduit les solutions auriques en en précipitant l'or métallique. Cette réduction s'effectue plus complétement et plus rapidement à chaud. Il y a dégagement d'anhydride carbonique.

— 5° Le *cyanure ferroso-potassique* produit un précipité vert-émeraude.

—6° Le *cyanure ferrico-potassique* ne produit pas de précipité.

—7° Le *sulfate ferreux* en cristaux ajouté à une solution d'un sel d'or, donne une coloration qui disparaît pour faire place à une précipitation d'or métallique sous forme de poudre brune.

—8° Le *chlorure stannoso-stannique* produit un précipité foncé brun pourpré de *pourpre de Cassius*, insoluble dans l'acide chlorhydrique libre.

— 9° L'*acide sulfhydrique* donne un précipité noir de sulfure d'or soluble dans les alcalis.

— 10° Le *zinc métallique* précipite l'or à l'état métallique, sous la forme d'un dépôt brun volumineux.

Sixième section.

SELS DE PLATINE.

Chlorure platinique. $PtCl^4$ (tétrachlorure de platine).

1051.—Il s'obtient en dissolvant du platine dans de l'eau régale concentrant la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse et reprenant par de l'eau alcoolisée.

La solution abandonne, par le repos après concentration, des aiguilles rouge-brun de chlorure platinique hydraté. Ces cristaux perdent leur eau lorsqu'on les chauffe.

CARACTÈRES DES SELS PLATINIQUES.

1052. — Les solutions des sels platiniques sont colorées en brun ou en brun jaunâtre ou orangé.

Tous les sels platiniques sont décomposés par la chaleur et donnent du platine métallique.

—1° La *potasse* versée dans le chlorure platinique, donne un précipité jaune de *chloro platinate de potasse* peu soluble dans les acides libres, mais soluble dans un excès de précipitant surtout à chaud.

—2° L'*ammoniaque* donne, quand il est versé dans ce même sel, un précipité jaune de chloro platinate d'ammoniaque qui se redissout à chaud dans un excès du précipitant.

—3° Les *carbonates alcalins* donnent à chaud un précipité brun jaune qui paraît être une combinaison des oxydes platinique et sodique.

—4° L'*acide oxalique* ne produit rien.

—5° Le *cyanure ferroso-potassique* versé dans le chlorure platinique, produit un précipité de chloro platinate de potasse, et la liqueur fonce en couleur.

— 6° Le *cyanure ferrico-potassique* dans les mêmes conditions fournit le même précipité.

—7° Le *sulfate ferreux* ne donne pas de précipité, à moins qu'à la longue et par l'ébullition prolongée.

— 8° Le *chlorure stannoso-stannique* ne produit pas de précipité mais colore la dissolution en rouge brun foncé.

—9° L'*acide sulfhydrique* ne précipite le sulfure de platine qu'au bout d'un certain temps. Ce précipité est soluble dans un excès d'alcali.

—10° Le zinc métallique précipite le platine sous forme d'une poudre noire.

PRÉPARATIONS DE CHIMIE ORGANIQUE.

MATIÈRES SUCRÉES ET AMYLACÉES.

1053. — Ces composés renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, dans des proportions telles que l'oxygène suffit exactement pour former de l'eau avec l'hydrogène.

Ces substances sont très répandues dans la nature ; on les trouve dans les racines, les rhizômes, et les bulbes d'une multitude de plantes. On les rencontre aussi dans les fruits et les semences d'un grand nombre de végétaux, spécialement des céréales, des légumineuses.

On peut les rapporter à trois types différents :

1° Le glucose ou *sucre de raisin* $C^6H^{12}O^6$.

2° Le saccharose ou *sucre de canne* $C^{12}H^{22}O^{11}$.

3° { L'*amidon* / La *fécule* } ou matière *amylacée* $C^6H^{10}O^5$.

GLUCOSE $C^6H^{12}O^6$.

1054. — Le glucose est inodore et possède une saveur, d'abord piquante mais devenant bientôt faiblement sucrée. Il est fort soluble dans l'eau chaude, et moins dans l'eau froide.

Il est employé dans la fabrication de la bière.

1055. — *Préparation.* — On l'obtient en fesant réagir l'acide sulfurique sur la fécule à une douce chaleur.

A cet effet, on mélange une partie d'acide sulfurique avec 150 fois son poids d'eau ; on porte le liquide à l'ébullition et on y ajoute peu à peu 50 parties de fécule délayée dans 50 parties d'eau tiède. Quand l'addition est complète, on porte le tout à l'ébullition pendant environ une demi-heure.

On ajoute alors à la liqueur du carbonate calcique (*craie*) pulvérisé, pour saturer l'acide sulfurique qui se transforme en sulfate calcique insoluble, et qui se précipite.

Le liquide décanté est filtré sur du noir animal pour la décolorer, puis on l'évapore au bain-marie, jusqu'à ce que la solution marque 40 degrés Baumé.

Par refroidissement, le glucose cristallise en masse granuleuse.

On peut le purifier en le fesant recristalliser dans l'alcool.

SACCHAROSE OU SUCRE DE CANNE. $C^{12}H^{22}O^{11}$.

1056. — Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux obliques portant des facettes hémiédriques. Les cristaux sont durs; ils provoquent une phosphorescence accentuée quand on les brise dans l'obscurité. Ils sont inaltérables à l'air.

Le sucre de canne est soluble dans l'eau, et fusible à 18° en donnant une masse amorphe qui est le sucre d'orge.

On ne prépare pas le sucre de canne dans les laboratoires ; on se contente, vu la longueur des procédés, de recourir à celui que fournit l'industrie sucrière.

AMIDON $C^6H^{10}O^5$.

1057. — On donne spécialement le nom d'amidon à la matière amylacée extraite des céréales ; c'est une poudre blanche formée par des granules d'apparence organisée, sphéroïdes, ovoïdes ou polyédriques, par suite de la pression des globules voisins. Elle a pour densité 1,53. Elle est insoluble dans l'alcool, l'éther et l'eau froide. Mais vers 60 à 70 degrés, l'amidon se gonfle énormément sans se dissoudre, et donne une masse gélatineuse et translucide nommée *empois d'amidon*.

1058. — *Préparation*. On l'obtient en fesant une pâte avec de la farine et un peu d'eau et malaxant cette pâte sous un filet d'eau froide, et récoltant le liquide qui passe.

L'opération se fait sur un tamis de soie placé dans un baquet en grès. Par le malaxage, le gluten ou matière azotée, reste dans la main ou sur le tamis, tandis que l'eau traverse ce dernier en entraînant l'amidon et les substances solubles. Par le dépôt et la décantation, après différents lavages, la matière se prend en masse, qu'on sèche à l'étuve et qu'on emmagasine. L'amidon alors se divise en prismes irréguliers, par suite du retrait ; on le nomme *amidon en aiguilles*.

FÉCULE. $C^6H^{12}O^6$.

1059. — On nomme ainsi la matière amylacée qui s'extrait des pommes de terre.

1060. — *Préparation.* On l'obtient en rapant des pommes de terre sur un tamis et malaxant la pulpe obtenue sous l'action d'un courant d'eau froide. Elle passe au travers du tamis en entraînant les globules de fécule qui se déposent rapidement quand on abandonne la liqueur à elle-même.

On lave à plusieurs reprises la fécule obtenue et on la purifie par décantation des débris du tissu cellulaire des pommes de terre, qui restent en suspension dans l'eau pendant que la fécule se dépose.

Expérience.

1061. — La solution d'amidon, ou l'empois, se colore en bleu intense au contact de très-petites quantités d'iode. Il suffit d'un cinquième de milligramme d'iode pour produire cette réaction lorsqu'on opère avec les précautions convenables.

Cette liqueur bleue ainsi obtenue présente un phénomène singulier ; c'est de se décolorer par la chaleur et de se colorer de nouveau par le refroidissement. On peut reproduire ce phénomène un grand nombre de fois; mais au bout d'un certain temps, il cesse, soit parce que l'iode s'est volatilisé, soit parce qu'il se transforme en acide iodhydrique.

CYANOGÈNE. $(CAz)^2$ ou Cy^2.

Densité par rapport à l'air. . . . 1,8064
Densité par rapport à l'hydrogène . 26

1062. — Le cyanoyène est un gaz incolore, doué d'une forte odeur d'amandes amères. Il est d'une densité de 1,8064 par rapport à l'air, et brûle à l'air avec une flamme pourprée, en donnant de l'anhydride carbonique et de l'azote

Il est extrêmement vénéneux. Il peut se liquéfier et même se solidifier sous l'action d'un froid énergique.

L'eau absorbe 4 $\frac{1}{2}$ volumes de ce gaz à 20 degrés; sa solution aqueuse s'altère à la lumière et forme un précipité brun.

1063. — *Préparation.* On prépare le cyanogène en chauffant du cyanure de mercure, préalablement desséché dans une petite cornue pourvue d'un tube de dégagement. Le sel se décompose en mercure qui se condense dans le col et en cyanogène que l'on recueille sur la cuve à mercure (fig. 374).

ACIDE CYANHYDRIQUE. *CAzH* ou *CyH*.

Densité à 12 degrés. . 0,697

1062. — L'acide cyanhydrique, appelé jadis acide prussique, est un liquide incolore, limpide, mobile, doué d'une odeur d'amandes amères. Il cristallise à 15 degrés. Il bout à 27 degrés.

La vapeur pèse 13 $\frac{1}{2}$ fois plus que l'hydrogène. Il brûle avec une flamme blanc-violacé. C'est un poison terrible qu'il soit sous forme liquide ou sous forme gazeuse.

1065. — *Préparation.* On obtient l'acide cyanhydrique, en distillant huit parties de cyanure ferroso-potassique avec neuf parties d'acide sulfurique étendu à l'avance de vingt parties d'eau.

On introduit ces substances dans une cornue tubulée dont on incline le col de façon à obliger les produits condensés les moins volatils à retomber dans le corps de la cornue (fig. 375.) On adapte à cette cornue un tube en U contenant du chlorure de calcium pour dessécher l'acide produit, puis un petit ballon plongé dans un mélange réfrigérant pour forcer l'acide cyanhydrique à se condenser.

ÉTHER OU OXYDE D'ÉTHYLE. $(C^2H^5)^2O$.

1066. — L'alcool a la propriété de se combiner à un grand nombre de corps, avec séparation des éléments de l'eau.

Ainsi, en s'unissant à un acide, il donne lieu par déplacement de l'eau, à un *Ether composé.* L'union réciproque de deux alcools, avec séparation d'eau, produit un *éther mixte.*

L'action des acides sur l'alcool peut avoir lieu assez rapidement quand on opère avec un acide énergique, tel qu'un acide minéral, par exemple.

Mais les acides organiques exercent une réaction beaucoup plus lente. Ainsi, si nous mélangeons l'acide acétique et l'alcool à équivalents égaux, nous n'observerons aucun phénomène sensible à la température ordinaire, bien qu'ils soient intimement mélangés; cependant, au bout d'un jour, on trouve qu'un centième environ de l'acide et de l'alcool sont entrés en combinaison. Au bout d'une semaine, cette proportion s'élève jusqu'à six centièmes. L'action continue ainsi, mais en se ralentissant toujours, de telle façon qu'elle atteint son terme au bout de trois ou quatre ans de contact. (BERTHELOT.)

Les réactions peuvent être activées par la chaleur.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE.

1067.—L'éther chlorydrique est un liquide neutre, très-mobile et doué d'une odeur agréable et pénétrante. Sa densité à 0 degré est 0,922. Il bout à 12 ½ degrés. Il est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool. Sa vapeur brûle avec une flamme verte, en produisant de l'acide chlorhydrique.

1068. — *Préparation.* On l'obtient en introduisant, dans un ballon ou dans une cornue, deux parties de sel marin sur lesquelles on verse un mélange d'une partie d'alcool et d'une partie d'acide sulfurique.

On adapte à l'appareil un flacon laveur, puis un tube à chlorure de calcium et enfin un matras entouré d'un mélange réfrigérant, pour condenser l'éther produit (fig. 376).

On chauffe doucement ; l'éther se dégage sous forme gazeuse se lave dans le flacon laveur, où l'on peut introduire de l'eau tiède, se sèche ensuite sur le chlorure de calcium, puis enfin se condense dans le matras refroidi.

Il ne se conserve que dans des matras scellés à la lampe.

ÉTHER SULFURIQUE.

1069. — C'est un liquide très-mobile et très volatil, doué d'une saveur brûlante et fraîche. Sa vapeur répand une odeur très-pénétrante et caractéristique. La densité de l'éther sulfurique à 0 degré est 0,736. Il bout à 35 degrés.

1070. — *Préparation.* On obtient l'éther sulfurique en fesant réagir 100 parties d'acide sulfurique étendu de deux équivalents d'eau, sur 70 parties d'alcool ordinaire à la température de 140 degrés environ.

On fait l'opération dans une cornue tubulée à laquelle on adapte un récipient bien refroidi pour condenser les vapeurs d'éther, et on met la tubulure de la cornue en communication avec un flacon qui amène l'alcool, goutte à goutte, dans l'acide sulfurique dilué, de façon à rendre l'opération continue (fig. 377).

Le produit distillé est un mélange d'éther, d'eau, d'acide sulfureux, d'alcool, etc. On l'agite avec son volume d'eau. Celle-ci dissout l'alcool, et l'éther surnage. On décante ce dernier, puis on le met en contact avec un lait de chaux, et on distille au bain-marie. Pour lui enlever toute trace d'eau, on rectifie sur du chlorure de calcium.

ÉTHER NITRIQUE.

1071. — L'éther nitrique est un liquide d'une odeur douce et agréable. A 0 degré sa densité est de 1,132. Il bout à 86 degrés. Il est insoluble dans l'eau.

A 140 degrés environ, il se décompose avec explosion.

1072. — *Préparation*. On fait un mélange de 50 grammes d'acide nitrique ordinaire très-pur qu'on étend d'eau et de 50 grammes d'alcool absolu. On introduit le mélange dans une cornue pourvue d'un récipient refroidi pour condenser les vapeurs d'éther, et comme il peut se produire un peu d'éther nitreux, on ajoute au mélange d'alcool et d'acide, un peu (environ un gramme) d'urée, pour transformer l'éther nitreux en éther nitrique.

La réaction commence souvent d'elle-même ou sous l'influence d'une douce chaleur. Il passe d'abord de l'alcool étendu puis de l'éther nitrique, qui forme bientôt une couche plus dense que l'eau et apparaît au fond du récipient. On arrête la distillation lorsqu'il reste encore un huitième du liquide. Pour éviter les accidents, il est important de ne pas opérer sur plus de 100 à 150 grammes. (Berthelot.)

Cela fait, on ajoute de l'eau au liquide distillé pour séparer tout l'éther, on le lave avec une solution alcaline étendue, on le sèche sur de l'azotate calcique anhydre, et on le redistille avec précaution.

ACIDE FORMIQUE. CH^2O^2.

1073. — L'acique formique est un liquide incolore, très limpide, fumant à l'air, caustique et doué d'une odeur spéciale.

Il bout à 104 degrés. Sa densité est à 0 degré de 1,223. Il se solidifie vers 0 degré et cristallise, mais un peu d'eau lui enlève cette propriété. Il décompose les carbonates avec effervescence.

1074. — *Préparation.* 1° Il se prépare en distillant dans une cornue qui doit avoir dix fois au moins le volume du mélange traité, un mélange de

40 grammes de péroxyde de manganèse,
10 grammes de fécule,
30 grammes d'acide sulfurique et
30 grammes d'eau.

L'eau est introduite d'abord dans une cornue tubulée, puis on y ajoute le mélange de fécule et de peroxyde de manganèse, fait préalablement dans un mortier. On adapte alors le récipient qui doit condenser l'acide formique et on verse alors l'acide sulfurique nécessaire (fig. 378).

La matière organique s'oxyde avec un grand boursoufflement et la distillation se fait à une température qu'on élève progressivement.

La liqueur qui a distillé renferme en abondance de l'acide formique.

On la sature par du carbonate de plomb. Il se forme un formiate de plomb qu'on décompose en le chauffant légèrement dans un tube, sous l'action d'un courant d'acide sulfhydrique. Le plomb se transforme en sulfure, tandis que l'acide formique distille à l'extrémité du tube. Une simple rectification permet de débarrasser l'acide formique de l'hydrogène sulfuré dont il est souillé.

—2° On l'obtient encore en décomposant l'acide oxalique par la glycérine (Berthelot). Dans une cornue, on introduit 100 grammes d'acide oxalique du commerce, 100 grammes de glycérine sirupeuse et 100 grammes d'eau. On chauffe avec précaution, de façon à ne pas dépasser 100 degrés. Au bout de 12 heures, l'acide oxalique est totalement décomposé ; mais l'acide formique reste presqu'entièrement dissous dans la glycérine. On ajoute alors de l'eau dans la cornue et on continue ainsi la distillation jusqu'à ce qu'on ait obtenu assez d'acide étendu.

Pour extraire l'acide monohydraté de ce dernier, on le sature par le carbonate de plomb et on opère comme plus haut.

ACIDE ACÉTIQUE. $C^2H^4O^2$.

1075. — L'acide acétique est l'acide du vinaigre. C'est un des acides organiques les plus importants.

C'est un liquide incolore, transparent, soluble dans l'eau en toute proportion. A 15 degrés, sa densité est de 1,063.

Par le refroidissement il se prend, en une masse cristalline, lamelleuse qui fond à +17 degrés. Il bout à 118 degrés.

1076. — *Préparation.* 1° On prépare l'acide acétique monohydraté ou cristallisable, en décomposant l'acétate sodique fondu par l'acide sulfurique.

L'appareil se compose d'une cornue de verre dans laquelle on introduit l'acétate sodique fondu et deux équivalents d'acide sulfurique pour le décomposer (fig. 379). On adapte à la cornue, un récipient pour condenser les vapeurs acides produites, et on refroidit au moyen d'un mélange réfrigérant. La décomposition s'opère facilement à cause de l'emploi d'une proportion double d'acide sulfurique de celle indiquée par la théorie.

Par évaporation et refroidissement, on obtient les cristaux d'acide acétique monohydraté.

— 2° On l'obtient encore en fesant une dissolution d'acétate plombique. Quand elle est claire on en précipite le plomb, au moyen de l'acide sulfurique qui produit du sulfate plombique insoluble. On filtre ou on décante la liqueur claire qui contient l'acide acétique ; puis on la distille.

L'acide acétique passe seul à la distillation.

ACIDE OXALIQUE. $C^2H^2O^4$.

1077. — L'acide oxalique est un corps solide, cristallisant bien, surtout dans de l'eau aiguisée d'acide nitrique. Il contient 2 molécules d'eau de cristallisation. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent. A 100 degrés, ils perdent complétement leur eau. Une partie d'acide oxalique se dissout dans 15 1/2 parties d'eau. L'alcool le dissout facilement. Il fond à 98 degrés dans son eau de cristallisation. A 132 degrés, il commence à laisser dégager des gaz ; à 160 degrés, il se dédouble en anhydride carbonique, en oxyde de carbone et acide formique :

$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CH^2O^2.$$
$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CO + H^2O$$

1078. — *Préparation.* 1° On l'obtient par l'oxydation de la fécule ou du sucre au moyen de l'acide azotique.

A cet effet on fait bouillir dans un matras, de la fécule ou du sucre avec de l'acide azotique étendu légèrement d'eau.

Après une ébullition de plusieurs heures, le liquide laisse déposer des cristaux en aiguilles qu'on fait redissoudre et cristalliser de nouveau.

—2° On peut encore l'obtenir en précipitant une solution faite dans l'eau bouillante, de *sel d'oseille* ou bioxalate potassique, par l'acétate plombique; et décomposant le précipité d'oxalate plombique par l'acide sulfhydrique, qui s'empare du plomb en formant un sulfure plombique, et laisse l'acide oxalique libre. Par cristallisations répétées, on l'obtient entièrement pur.

ACIDE TARTRIQUE. $C^4H^6O^6$.

1079. — L'acide tartrique est un corps solide, transparent, cristallisant parfaitement en prismes rhomboïdaux obliques et hémiédriques. La saveur est acide, assez agréable. Il est soluble dans un 1/3 partie d'eau à 19 degrés et dans deux parties d'alcool. Il est peu soluble dans l'éther.

Il empêche la précipitation des oxydes ferrique et cuivrique par la potasse, même bouillante.

1080. — *Préparation.* On fait une solution dans l'eau bouillante de bitartrate potassique (crême de tartre). On ajoute à la solution claire du carbonate calcique (craie) en poudre jusqu'à cessation de l'effervescence due à l'anhydride carbonique qui se dégage.

Il se forme du tartrate de calcium insoluble, et il reste en solution du tartrate de potassium neutre. On filtre et on met de côté le tartrate de calcium.

Puis dans la liqueur on verse du chlorure de calcium, qui précipite la dernière portion d'acide tartrique à l'état de tartrate de calcium.

Après filtration et lavage de ce second précipité, on réunit les deux parties de tartrate de calcium et on les délaie dans de l'eau distillée. En versant de l'acide sulfurique étendu, on décompose entièrement le sel pour donner lieu à un composé insoluble, le sulfate de calcium, tandis que la liqueur contient l'acide tartrique dégagé de la combinaison.

On filtre, et la liqueur acide évaporée tranquillement puis abandonnée au repos, laisse déposer des cristaux prismatiques d'acide tartrique.

ACIDE BENZOIQUE. $C^7H^6O^2$.

1081. — Cet acide appartient à la série des acides aromatiques dont il est le plus important.

Il est solide, blanc, cristallisé en aiguilles soyeuses ou en lamelles brillantes. Il fond à 121 degrés et bout à 249 degrés. Il se sublime avant d'entrer en ébullition. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Introduit dans l'économie, il se transforme en acide hippurique que l'on retrouve dans les urines.

1082. — *Préparation.* 1° On retire l'acide benzoïque par sublimation de la gomme résine de benjoin.

On introduit la résine concassée grossièrement, dans un camion de terre vernissé. On le recouvre d'une feuille de papier à filtrer collée sur les bords du vase et on surmonte le tout d'un cône de papier fort également collé (fig. 380). On chauffe doucement le camion. L'acide benzoïque dépouillé de sa matière empyreumatique qui est arrêtée par le papier, vient cristalliser dans l'intérieur du cône.

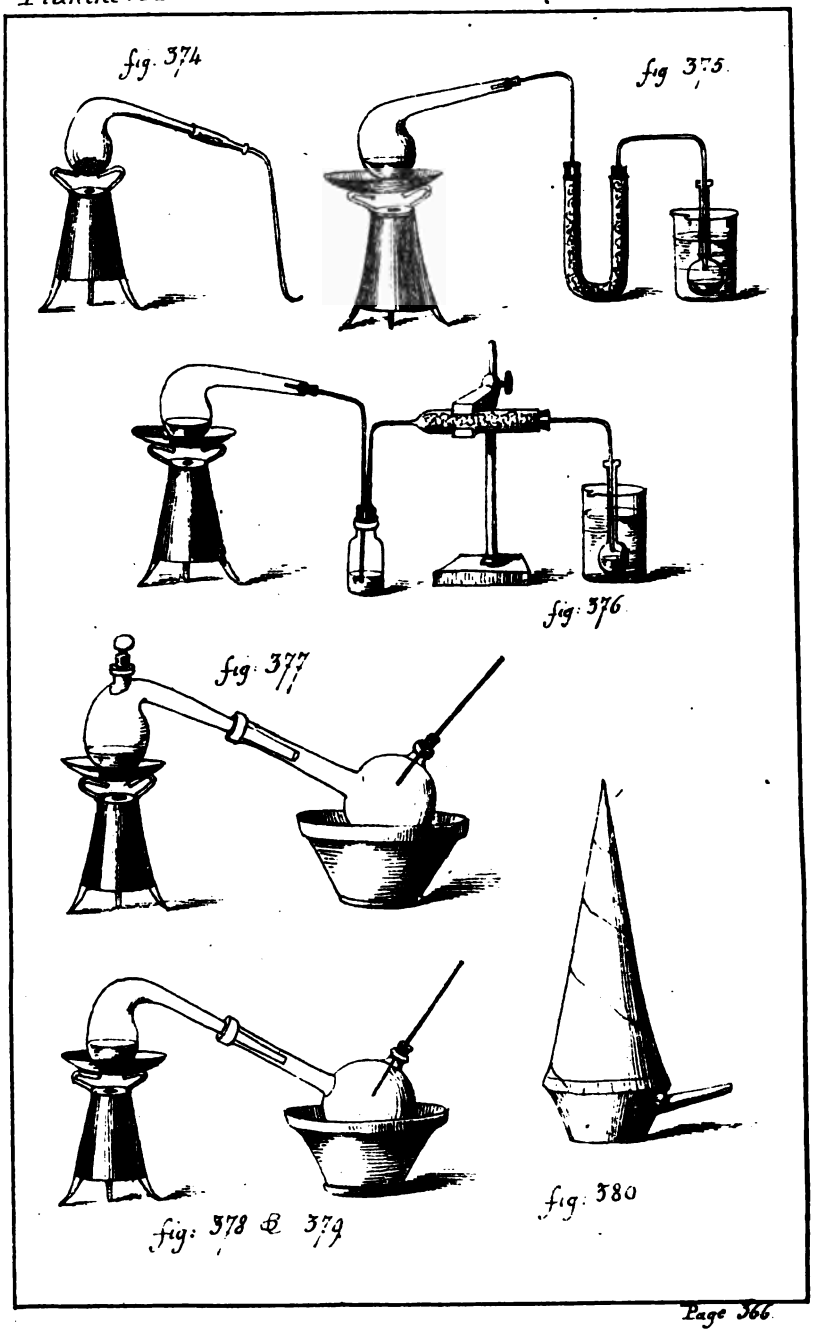
— 2° On peut encore l'obtenir en fesant une pâte liquide de benjoin et de carbonate de soude dissous, que l'on chauffe plusieurs heures en ayant soin d'agiter la masse.

Le benzoate de soude formé est soluble dans l'eau, et si dans cette dissolution on verse de l'acide sulfurique, on en précipite complétement l'acide benzoïque mêlé aux résines. Après filtration, on traite le précipité par l'alcool puis on fait cristalliser cette nouvelle dissolution qui donne alors l'acide benzoïque convenablement purifié.

ALCALOIDES.

1083. — On nomme ainsi des combinaisons azotées capables de s'unir aux acides à la façon de l'ammoniaque, et de former avec eux des combinaisons définies qui constituent de véritables sels.

Planche : 51.



Les alcaloïdes sont divisés en deux classes : 1° les bases liquides et volatiles; 2° les solides. Ces dernières renferment ordinairement de l'oxygène, les autres n'en renferment pas.

MORPHINE. $C^{17}H^{19}AzO^{5}H^{2}O$.

1084. — La morphine est blanche. Elle se rencontre dans le suc des capsules du pavot blanc à l'état de méconate de morphine. Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits; sa saveur est amère. Elle peut être fondue sans se décomposer. Elle est à peine soluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool. Elle se dissout dans les solutions alcalines.

1085. — *Préparation.* On coupe l'opium en tranches minces et on le fait bouillir avec de l'eau distillée acidulée d'acide chlorydrique. Après une première décoction, on décante le liquide obtenu, et on procède de la même manière à un second traitement par l'eau acidulée pour épuiser la matière.

Ces diverses décoctions sont ensuite réunies et décolorées par une filtration sur le noir animal. Après quoi on sature la liqueur par du cabonate sodique en poudre, jusqu'à cessation d'effervescence.

La morphine se précipite alors sous forme pulvérulente et colorée. On fait dissoudre ce précipité bien lavé dans l'alcool, on filtre encore sur du noir animal, puis on abandonne la liqueur à cristallisation.

Par refroidissement, la morphine se précipite à l'état cristallin.

QUININE. $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$.

1086. — La quinine est contenue dans les écorces des quinquinas gris, rouge, jaune. Les quinquinas jaunes renferment particulièrement la quinine, tandis que les quinquinas rouges contiennent à la fois la quinine et la cinchonine et que les quinquinas gris possèdent surtout cette dernière.

La quinine est blanche, pulvérulente et généralement amorphe. Elle est très amère et lévogyre. Elle est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

1087. — *Préparation.* On l'obtient en traitant l'écorce de quinquina jaune grossièrement pulvérisée, par de l'eau additionnée d'acide sulfurique et faisant bouillir comme plus haut.

Après plusieurs décoctions, on rassemble les liquides et on les filtre sur du noir animal pour les décolorer ; puis on ajoute un lait de chaux. On précipite ainsi la quinine et d'autres matières qui l'accompagnent. On dessèche le précipité, puis on le traite par l'alcool bouillant. On distille ainsi les trois quarts de l'alcool, puis on ajoute au résidu de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la réaction soit légèrement acide. On filtre alors la liqueur sur le noir animal et on ajoute à la dissolution de l'ammoniaque qui précipite la quinine sous forme de poudre blanche.

FIN DE LA SECONDE PARTIE.

TROISIÈME PARTIE.

EXEMPLES PRATIQUES.

Problème 1.

1088. — *Quelle est la quantité de litres d'hydrogène que l'on peut obtenir par la décomposition de l'eau, au moyen de* 200 *grammes de zinc traités par l'acide sulfurique ?*

La formule de la réaction est, comme nous l'avonsvu au n° 749.

$$Zn + H^2SO^4 = ZnSO^4 + H^2. \uparrow$$

Remplaçons dans cette formule les symboles par les poids atomiques, nous aurons :

$$65,2 + 98 = 65,2 + 96 + 2.$$

Or, si pour 65gr. 2 de zinc on obtient 2g d'hydrogène
pour 1 gr. » on aura $\frac{2}{65,2}$
et pour 200 gr. » on aura $\frac{2 \times 200}{65,2} = 6$ grammes.

Cherchons ce que 6 grammes d'hydrogène font en volume. Nous savons que, d'après le tableau n° 737, le poids du litre d'hydrogène est égal au poids du litre d'air 1,293, multiplié par la densité de l'hydrogène 0,069 ; ce qui donne 0,089. Le volume sera donc $\frac{6}{0,089} = 67,4$ litres d'hydrogène.

Nous dirons en outre que si pour 65,2 de zinc il faut 98 de H^2SO^4 ; pour 200 gr., il faudra $\frac{98 \times 200}{65,2} = 300g,6$ de H^2SO^4.

Enfin, si pour 65,2 de zinc on retrouve 161,2 de sulfate de zinc,
pour 1 » on retrouvera $\frac{161,2}{65,2}$
et pour 200 » » $\frac{161,2 \times 200}{65,2} = 494,5$ de sulfate de zinc.

Problème 2.

1089. — *Quelle est la quantité d'hydrogène qu'on peut obtenir en fesant passer de la vapeur d'eau sur* 300 *grammes de fer portés au rouge ?*

La formule de la réaction est, comme nous l'avons vu au n° 753.

$$4\,H^2O + Fe^3 = Fe^3O^4 + 4^2H \uparrow.$$

Remplaçons dans cette formule, les symboles par les poids atomiques, nous aurons :

$$72 + 168 = 168 + 64 + 8.$$

Or, si pour 168 gr. de fer j'obtiens 8 d'hydrogène (en poids),
pour 1 » $\frac{8}{168}$
pour 300 » $\frac{8 \times 300}{168} = 14$ grammes.

En cherchant le volume correspondant aux 14 grammes; nous trouverons : $\frac{14}{0,089} = 158,4$ litres hydrogène.

V = poids du litre d'air × par la densité 0,069
1,293 × 0,069 = 0,089.

Problème 3.

1090. — *Quelle quantité de zinc faut-il ponr obtenir 50 litres d'hydrogène par la décomposition de l'acide chlorhydrique ?*

La formule de la réaction est :

$$2\,HCl + Zn = ZnCl^2 + H^2 \text{ ou en chiffres}$$
$$2 \times 36,5 + 65,2 = 65,2 + 71 + 2$$
$$73 + 65,2 = 136,2 + 2.$$

Or, si j'obtiens 2 d'hydrogène pour 65,2 de zinc,
pour 1 d'hydrogène j'aurai $\frac{65,2}{2}$
et pour 50 litres d'hydrogène il me faudra $\frac{65,2 \times 50}{2} = 1630$ gr. ou 1 kilog, 630 gr. de zinc.

Problème 4.

1091. — *Combien peut-on produire de litres d'oxygène avec 1000 grammes ou un kilog. de peroxyde de manganèse soumis à la calcination ?*

La formule établit que $3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2 \uparrow$

ou bien en chiffres : $3 \times 87 = 229 + 32$.

Or, si pour 261 gr. de MnO^2 on obtient 32 gr. d'oxygène.
pour 1 » on aura $\frac{32}{261}$
et pour 1000 » $\frac{32 \times 1000}{261} = 122$ grammes.

Le poids du litre d'oxygène étant 1,429, on aura $\frac{122}{1,429} = 85$ litres, 4.

Problème 5.

1092. — *Combien faut-il de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique pour obtenir dix litres d'oxygène ?*

Nous supposerons le peroxyde de manganèse bien pur.

La formule est la suivante :

$$MnO^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + H^2O^{\uparrow}.$$

Remplaçons dans cette formule les symboles par des poids atomiques, nous aurons :

$$87 + 98 = 151 + 18 + 16.$$

Si pour obtenir 16 gr. d'oxygène, il faut 87 gr. de peroxyde de manganèse,

pour 1 gr. il faut $\frac{87}{16}$

et pour 14,29 » $\frac{87 \times 14,29}{16} = 77^g,70$ de MnO^2

(car le litre d'oxygène pèse à 0° et à 0^m76 de pression, 1,429, ce qui fera pour 10 litres $14^g,29$).

Si pour obtenir 16 gr. d'oxygène il faut 98 d'acide sulfurique,

pour 1 gr. il faudra $\frac{98}{16}$

et pour 14,29 » $\frac{98 \times 14,29}{16} = 87,07$ de H^2SO^4.

Il faudra donc $77^g,70$ de peroxyde de manganèse et $87^g,07$ d'acide sulfurique.

Problème 6.

1093. — *Quelle quantité d'oxygène peut-on obtenir avec* 1 *kilogramme de chlorate de potasse soumis à l'action de la chaleur ?*

Prenons la formule :

$$KClO^3 = KCl + O^{3\uparrow}$$

et remplaçons les symboles par les poids atomiques. Nous aurons :

$$39,1 + 35,5 + 48 = 39,1 + 35,5 + 48$$
$$122,6 = 74,6 + 48.$$

Or, si pour 122,6 de chlorate on obtient 48 d'oxygène,

pour 1,0 on aura $\frac{48}{122,6}$

et pour 1000 on aura $\frac{48 \times 1000}{122,6} = 391,2$

le litre d'oxygène pesant $1^g,428$, il y aura dans $391^g,2$ d'oxygène 274 litres de gaz à 0° et à la pression ordinaire.

Problème 7.

1094. — *Quelle quantité d'oxygène aura-t-on en traitant* 150 *grammes de bichromate potassique par l'acide sulfurique et la chaleur ?*

La formule de la réaction étant :

$$2\,K^2Cr^2O^7 + 4\,H^2SO^4 = 2\,Cr^2SO^4 + K^2SO^4 + KH^2O + 5O^2\uparrow.$$

Soit en chiffres :

$$594{,}4 + 392 = 406 + 348{,}4 + 72 + 160$$
$$986{,}4 = 986{,}4.$$

Si pour 594,4 de bichromate de potasse on a 160 gr. d'oxygène,
pour 1 on aura $\frac{160}{594{,}4}$
et pour 150 » $\frac{160 \times 150}{594{,}4} = 40$ grammes.

Or, le litre d'oxygène pesant 1g,429, les 40 grammes nous donneront 28 litres d'oxygène à une petite fraction près.

Problème 8.

1095. — *Combien de grammes de sulfure d'antimoine faut-il pour obtenir cinq litres d'hydrogène sulfuré ?*

La formule de la réaction étant :

$Sb^2S^3 + 6\,HCl = 2\,SbCl^3 + 3\,H^2S$, ou bien en chiffres
$340 + 219 = 457 + 102.$

Nous dirons :
si pour 340 gr. de sulfure d'antimoine on a 10 gr. de H^2S,
pour 1 de H^2S il faudra $\frac{340}{102}$.

Or, le poids du litre d'acide sulfhydrique est de 1,540 à 0° et à 0,76 de pression.

Le poids de 5 litres feront donc 7g,70.

D'où si,
pour 1 gr. de H^2S, il faut $\frac{340}{102}$ de chlorure d'antimoine,
» 7 gr. 70 il faudra $\frac{340 \times 7{,}70}{102} = 25^g{,}67$.

Il faudra donc 25g,67 de sulfure d'antimoine.

Problème 9.

1096. — *Combien 100 grammes de sulfure ferreux traités par l'acide sulfurique, produiront-ils de litres d'acide sulfhydrique à 0° et à 0,76 de pression ?*

La formule de la réaction est la suivante :

$$FeS + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2S\uparrow.$$

Remplaçons les symboles par les poids atomiques, nous aurons :

$$88 + 98 = 152 + 34.$$

Si 88 gr. de FeS produisent 34 gr. de H^2S
1 » produira $\frac{34}{88}$
et 100 » produiront $\frac{34 \times 100}{88} = 38^g,63$ de H^2S.

Or, le litre de H^2S à 0° et à 0,76 de pression, pèse $1^g,540$; $38^g,63$ de H^2S donneront donc 25 litres de gaz.

Problème 10.

1097. — *Combien faudra-t-il de cuivre et d'acide sulfurique, pour préparer l'anhydride sulfureux nécessaire pour saturer un litre d'eau à 10° et à la pression normale de* 0^m76 ?

A une température de 10°, nous savons qu'un volume d'eau dissout 56,6 volumes d'anhydride sulfureux ; ce qui revient à dire qu'il nous faudra préparer 56 litres 6 dixièmes d'anhydride sulfureux, et que pendant l'opération nous devrons maintenir l'eau appelée à dissoudre le gaz à la température constante de 10 degrés sous la pression normale de 0^m76.

La formule de la réaction est la suivante :

$$Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + 2H^2O + SO^2\ 2.$$

Remplaçons les symboles par les poids moléculaires,

$$63,5 + 196 = 159,5 + 36 + 64.$$

Or le litre d'anhydride sulfureux à 0 degré et à 0,76 de pression, pèse 2 gr., 888.

La physique nous apprend que les poids étant proportionnels aux densités, et celles-ci étant en raison inverse des volumes, on trouve que :

$P = P'(1+\alpha t)$ P' est le poids cherché.
α le coefficient de dilatation du gaz.
t le nombre de degrés.
P le poids du gaz à 0 degré.

(On sait que $\alpha = 0,00366$) le coefficient de dilatation.

On tire de cette formule :

$$P' = \frac{P}{1+\alpha t} = \frac{2,888}{1+0,0366} = 2,786.$$

Les 56 litres 6 dixièmes pèseront donc :

$$56{,}6 \times 2{,}786 = 157 \text{ gr. } 69.$$

Problème 11.

1098. — *Combien de litres de chlore gazeux à 10° et à la pression* 0^m770 *produira-t-on en employant* 100 *grammes de peroxyde de manganèse à traiter par l'acide chlorhydrique ?*

La formule de la réaction est :

$$MnO^2 + 4\,HCl = MnCl^2 + 2\,H^2O + 2\,Cl\uparrow.$$

En remplaçant les symboles par les poids atomiques, nous aurons :

$$87 + 146 = 126 + 36 + 71.$$

Nous déduirons de cette équation, que

si pour 87 gr. de MnO^2 on obtient 71 gr. de Cl à 0° et à la pression 0,76,

pour 1 » on aura $\frac{71}{87}$

et pour 100 » on aura $\frac{71 \times 100}{87} = 81^g{,}6$.

Nous savons, par la physique, qu'un litre d'air à 10° et à la pression $0^m{,}77$, pèse selon la formule :

$$\frac{1{,}293 \times 770}{(1 + 0{,}00367 \times 10)\,760} = \frac{995{,}6}{787{,}9} = 1{,}263.$$

Il suffira de multiplier cette valeur par la densité du chlore pour obtenir le poids du litre de chlore, dans les mêmes conditions de température et de pression, et nous aurons :

$$\frac{1{,}293 \times 770 \times 2{,}448}{(1 + 0{,}00367 \times 10)\,760} = \frac{2437{,}95}{787{,}9} = 3^g{,}092.$$

Divisant les $81^g{,}6$ par $3^g{,}092$ poids du litre, nous aurons le nombre de litres de chlore gazeux à 10° et à la pression $0^m{,}770$ soit 26 litres, et 4 dixièmes environ.

Problème 12.

1099. — *Combien faut-il de peroxyde de manganèse, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, pour obtenir* 10 *litres de chlore gazeux* à 0° *et à la pression de* $0^m{,}760$?

La formule de la réaction étant :

$$MnO^2 + NaCl + 2\,H^2SO^4 = MnSO^4 + Na^2SO^4 + 2\,H^2O + 2\,Cl\uparrow.$$

Nous remplacerons les symboles par les poids atomiques, et nous aurons :

$$87 + 117 + 196 = 151 + 142 + 36 + 71.$$

Or le litre de chlore pesant à 0° et à 0,760 de pression 3g,165, 10 litres pèseront 31g,65.

Nous déduirons de la formule, que

si pour 71 gr. de chlore il faut 87 gr. de MnO^2,
pour 1 » de » il faudra $\frac{87}{71}$
et pour 31g,65, il faudra $\frac{87 \times 31,65}{71} = 38$g,78 de MnO^2.

— Si pour 71 gr. de chlore il faut 117 de $ClNa$,
pour 1 » il faudra $\frac{117}{71}$ »
et pour 31,65 » il faudra $\frac{117 \times 31,65}{71} = 52,15$ de $ClNa$.

— Si pour 71 gr. de chlore il faut 196 de H^2SO^4,
pour 1 » il faudra $\frac{196}{71}$ »
et pour 31,65 » » $\frac{196 \times 31,65}{71} = 87,37$ de H^2SO^4.

J'établirai donc la relation suivante :

1° Si pour obtenir 64 de SO^2 il me faut 63,5 de cuivre,
pour » 1 » il faudra $\frac{63,5}{64}$
et pour » 157,69 » il faudra $\frac{63,5 \times 157,69}{1} = 156$g,17 de cuivre.

2° Si pour obtenir 64 de SO^2 il faut 196 d'acide sulfurique,
pour » 1 » il faudra $\frac{196}{64}$
et pour » 157,69 » il faudra $\frac{196 \times 157,69}{64} = 483$ gr. d'acide sulfurique.

Problème 13.

1100. — *Quelle quantité de chlorure de sodium et d'acide sulfurique faudra-t-il pour saturer 1 litre d'eau distillée à 20° sous la pression ordinaire de 0,760 d'acide chlorhydrique ?*

Nous avons vu que 1 volume d'eau à 20°, dissolvait 460 volumes de gaz chlorhydrique. Pour un litre d'eau, il nous faudra donc 460 litres de gaz. Or le poids du litre de gaz chlorhydrique à 0° et à la pression 0m,760 est de 1,612.

Ce poids à 20° sera, d'après la formule :

$$P' = \frac{P}{1 + \alpha t} = \frac{1,612}{1 + (0,00366)\ 20} = 1g,502.$$

Les 460 litres de gaz à 20° pèseront donc

$$460 \times 1{,}502 = 691 \text{ gr. à peu près.}$$

La formule donne :

$$H^2SO^4 + 2\,NaCl = Na^2SO^4 + 2\,HCl.$$

Remplaçons les symboles par les poids atomiques, nous aurons :

$$98 + 117 = 142 + 73.$$

Nous déduirons que :

Si pour 73 d'acide chlorhydrique il faut 117 de chlorure sodique,
pour 1 » » il faudra $\frac{117}{73}$
et pour 691 » » » $\frac{117 \times 691}{73} = 1107$ gr.
de chlorure sodique.

Si pour 73 d'acide chlorhydrique il faut 98 d'acide sulfurique,
pour 1 » il faudra $\frac{98}{73}$
et pour 691 » » $\frac{98 \times 691}{73} = 928$ gr.
d'acide sulfurique.

1 litre d'air à 20° sous la pression de 0,770 millimètres pèse

$$\frac{1{,}292 \times 770}{1 + 0{,}00367 \times 20)760}.$$

Le poids de 1 litre SO^2 dans les mêmes conditions serait

$$\frac{1{,}293 \times 770 \times 2{,}234}{(1 \times 0{,}00367 \times 20)\,760} \text{ (densité de } SO^2) = 0{,}284.$$

Problème 14.

1101. — *Combien faut-il de bromure potassique et de peroxyde de manganèse pour obtenir en les traitant par l'acide sulfurique 20 grammes de brome liquide ?*

La formule de la réaction est la suivante :

$$2\,KBr + MnO^2 + 2\,H^2SO^4 = K^2SO^4 + MnSO^4 + 2\,H^2O + 2\,Br.$$

Remplaçons les symboles par des chiffres, nous aurons :

$$238{,}2 + 87 + 196 = 174{,}2 + 151 + 36 + 160.$$

Or, si pour obtenir 160 g. de brome, il a fallu
238,2 de bromure potassique
pour obtenir 1 gr. de brome il faudra $\frac{238{,}2}{160}$,

et pour obtenir 20 g. de brome il faudra $\frac{238,2 \times 20}{160} = \frac{238,2}{8} = 29,8$; c'est-à-dire près de 30 grammes de bromure potassique.

De même si pour obtenir
160 gr. de brome il a fallu 87 de peroxyde de manganèse ;
pour 1 g. de brome il faudra $\frac{87}{160}$,
pour 20 gr. de brome il faudra $\frac{87 \times 20}{160} = 10^g,87$; c'est-à-dire à peu près 11 grammes de peroxyde de manganèse.

Problème 15.

1102. — *Combien faudra-t-il employer de brome pour obtenir 20 grammes d'acide bromhydrique ?*

La réaction s'exprime par :

$$2Br + H^2S = 2BrH + S\downarrow \text{ ou en chiffres :}$$
$$160 + 34 = 162 + 32.$$

Si pour obtenir 162 gr. d'acide bromhydrique, il faut 160 gr. de brome.
pour obtenir 1 » il faudra $\frac{160}{162}$.
et pour obtenir 20 » il faudra $\frac{160 \times 20}{162} = \frac{160 \times 10}{81} =$ 19 gr. 25.

Problème 16.

1103. — *Quelle quantité d'iode obtient-on en traitant 100 grammes d'iodure de potassium par le péroxyde de manganèse et l'acide sulfurique ?*

La formule de la réaction est la suivante :

$$2KI + MnO^2 + 2H^2SO^4 = K^2SO^4 + MnSO^4 + 2H^2O + 2I.$$

Remplaçons les symboles par les chiffres et nous aurons :

$$332,2 + 87 + 196 = 174,2 + 151 + 36 + 254.$$

Or, si 332, 2 d'iodure de potassium donnent 254 d'iode,
1 d'iodure de potassium donnera $\frac{254}{332,2}$.
et 100 d'iodure » donneront $\frac{254 \times 100}{332,2} = 76$ gr. 46.

Problème 17.

1104. — *Quelles sont les quantités d'ammoniaque et de chlore nécessaires pour produire 5 litres d'azote à 0° et à la pression 0,760 ?*

La formule de la réaction est la suivante :

$4AzH^3 + 3Cl = 3H^4AzCl + Az \uparrow$, ou en chiffres :

$68 + 106,5 = 160,5 + 14.$

Or à 0° et sous la pression 0,760, le litre d'azote pèse 1 gr. 256 les 5 litres pèseront donc 6 gr. 280.

Nous dirons alors si pour 14 gr. d'azote il faut 68 d'ammoniaque.
pour 1 » il faudra $\frac{68}{14}$.
et pour 6,280 il faudra $\frac{68 \times 6,280}{14} = 31$ gr. 22 d'ammoniaque.

Nous dirons aussi si pour 14 gr. d'azote il faut 106,5 de chlore,
pour 1 » il faudra $\frac{106,5}{14}$.
et pour 6,280 » » $\frac{106,5 \times 6,280}{14} =$ 47 gr. 78 de chlore.

Problème 18.

1105. — *On demande de préparer un quart de litre d'une solution concentrée d'ammoniaque à la température ordinaire ?*

A la température ordinaire, 1 litre d'eau absorbe 740 litres d'ammoniaque, un quart de litre absorbera donc $\frac{740}{4} = 185$ litres d'ammoniaque.

Or, le litre de gaz ammoniac pèse à 0° et à la pression 0,760, 0g,771. A dix degrés, le même litre sous la même pression pèsera :

$$P' = \frac{P}{1 + \alpha t} = \frac{0,771}{1 + 0,00366 \times 10} = \frac{0,771}{1,0366} = 0^g,744.$$

En conséquence 185 litres pèseront $0,744 \times 185 = 137^g,64$.

La formule de la réaction donne :

$2\,ClAzH^4 + CaOH^2O = CaCl^2 + 2\,H^2O + 2\,AzH^3$, ou en chiffres :

$$107 + 74 = 111 + 36 = 34.$$

Or, si
pour 34 gr. d'ammoniaque il faut 107 gr. de chlorure ammonique,
pour 1 gr. il faudra $\frac{107}{34}$
et pour 137g,64 il faudra $\frac{107 \times 137,64}{34} = 433^l,16$ de chlorure ammonique.

De même si
pour 34 gr. d'ammoniaque il faut 74 gr. de chaux éteinte,
pour 1 gr. il faudra $\frac{74}{34}$
et pour 137,64 il faudra $\frac{74 \times 137,64}{34} = 299^g,57$ de chaux éteinte.

Problème 19.

1106. — *Quelle quantité d'acide nitrique peut-on obtenir en traitant 100 grammes de nitrate de potassium par l'acide sulfurique et la chaleur ?*

La formule de la réaction est comme nous l'avons vu au n° 867.

$$KNO^3 + H^2SO^4 = KHSO^4 + HNO^3, \text{ ou en chiffres :}$$

$$101{,}1 + 98 = 136{,}1 + 63.$$

Or, si pour 101,1 de nitrate de potassium on obtient 63 d'acide nitrique, pour 1,0 » » on aura $\frac{63}{101{,}1}$
et pour 100 » » on aura $\frac{63 \times 100}{1{,}011} = 62{,}30$
d'acide nitrique.

ANALYSE CHIMIQUE.

—

1107. — L'analyse chimique a en vue de déterminer les divers éléments d'un corps composé.

Elle est dite *qualitative* quand elle ne s'occupe que de fixer la nature des éléments qui constituent le composé, sans renseigner leurs proportions.

Elle est dite *quantitative* lorsqu'elle ne se contente pas d'isoler et de reconnaître les constituants du composé, mais qu'elle en fixe les proportions relatives.

L'analyse qualitative doit évidemment précéder l'analyse quantitative d'une substance quelconque, puisque c'est par elle que le chimiste recueillera les indications utiles et même indispensables sur le choix des opérations à exécuter pour arriver à des résultats sérieux.

—Un examen physique de la matière à analyser, peut donner d'utiles indications. Si elle est solide, on peut en interroger la couleur, l'éclat, la densité, la dureté et la forme cristallisée, etc. Si elle est liquide, la couleur de la dissolution pourra venir en aide aux caractères chimiques que l'on rencontrera par la suite.

Cependant ces caractères ne suffisent pas pour établir une conviction, et il faut absolument recourir à l'action que peuvent exercer sur la substance à analyser, certains agents connus, acides, bases ou sels, appelés *réactifs*, susceptibles de produire des phénomènes visibles par les transformations chimiques qu'ils provoquent. Deux manières se présentent pour favoriser l'action de ces réactifs.

Tantôt on amène la substance à un état de composition tel qu'elle puisse se dissoudre dans l'eau, et on en opère l'analyse avec des réactifs en dissolution. On dit alors qu'on exécute l'analyse par *voie humide*. Tantôt au contraire, le corps à analyser reste solide, et c'est dans cet état qu'on le soumet à l'action de

réactifs, solides comme lui, sous l'influence d'une température plus ou moins élevée. Ce procédé d'analyse prend alors le nom *d'essai par voie sèche*. Cette dernière méthode peut s'exécuter au moyen du chalumeau.

ANALYSE QUALITATIVE AU CHALUMEAU.

1108. — Notre but, en consacrant un chapitre à l'analyse au chalumeau, n'est pas de développer dans ses détails l'exposé des appareils ni des réactifs que l'on y emploie.

Nous ne voulons que résumer la portée des opérations que l'on exécute, et faire comprendre au commençant les raisons qui l'engagent à suivre méthodiquement un ordre déterminé dans ces opérations.

Les déductions qui découlent alors des expériences exécutées et convenablement classées, portent avec elles des témoignages qu'on peut invoquer avec sécurité pour établir la composition de la substance soumise à l'analyse. Elles n'ont peut-être pas toutes, la valeur de celles que fournit l'analyse par voie humide, mais elles n'en sont pas moins très utiles et souvent même très importantes.

Les réactions faites au moyen du chalumeau résultent de l'action qu'exerce sur la matière analysée, une température que l'opérateur peut varier à sa fantaisie et qu'il peut pousser jusqu'au rouge blanc.

1109. — Or, on peut chauffer une substance de deux manières différentes.

— 1° On peut l'introduire dans un appareil où elle soit soumise à l'action de la chaleur, à l'abri de tout contact de l'air, en sorte que les constituants de l'air atmosphérique n'interviennent en rien dans les transformations que subira la substance.

— 2° On peut au contraire la chauffer en présence de l'air, et faire intervenir les constituants de ce dernier, et particulièrement l'oxygène pour favoriser des modifications susceptibles d'éclairer l'opérateur. La matière est alors soumise à un véritable grillage qui peut faire reconnaître des éléments très importants. (Voir n° 567.)

1110. — Par la première méthode, qui s'exécute en chauffant la substance dans un petit tube fermé à un bout, la substance chauffée d'abord légèrement, peut donner de la vapeur d'eau, laisser échapper un constituant solide qui se dépose en sublimé sur les parois du tube ; elle peut, par une chaleur plus intense, laisser dégager un gaz sensible ou à l'odeur, ou aux papiers réactifs ; elle peut enfin donner lieu à un dégagement de vapeurs colorées dont le caractère doit être reconnu.

Par suite de ces éliminations, la matière chauffée a pu changer de couleur et d'aspect, et l'on en fait la constatation, en se rappelant que l'intensité des colorations augmente généralement avec l'état d'oxydation de la matière.

1111. — Par la seconde méthode qui s'exécute en chauffant la substance dans un petit tube ouvert aux deux bouts, on peut oxyder une certaine quantité de composés, dont l'élément négatif se dégage à l'état gazeux en répandant une odeur qui peut être caractéristique ; tels sont les sulfures et les arséniures. On peut aussi réussir à dégager un principe qui en s'oxydant forme un sublimé et tapisse les parois du tube : tels seraient les arséniures, les antimoniures.

1112. — Ces deux méthodes, on le voit, fourniront des indications précieuses et particulièrement pour la recherche de l'élément négatif ou acide de la matière analysée. Elles pourront d'ailleurs se compléter par le recours à certains réactifs dont nous parlerons.

1113. — Mais ces réactions obtenues par l'application de la chaleur, peuvent aussi, au lieu d'être faites dans des tubes, emprunter le concours d'utiles auxiliaires simples mais énergiques, dont l'action bien connue facilite la décomposition de la matière et dévoile ainsi l'un ou l'autre de ses constituants.

1114.— Ainsi on sait que le carbone est un corps désoxydant dont le pouvoir de réduction peut parfois suffire à enlever le corps simple, le métal, à sa combinaison saline.

L'intervention du carbone dans l'analyse au chalumeau, aura donc pour première conséquence d'entraîner la réduction de la substance sur laquelle on opère ; et si nous ajoutons que l'opérateur peut à son gré fournir avec le chalumeau une flamme désoxydante ou une flamme oxydante selon les cas, nous cons-

taterons que la matière à analyser soumise sur le charbon, à la flamme désoxydante, ne pourra que se réduire (si elle est susceptible de réduction) et donnera par conséquent comme résultat ou le corps simple, c'est-à-dire le métal, ou l'oxyde le moins oxygéné de ce métal.

L'examen du résidu obtenu, de sa couleur, de son éclat, de sa dureté, de sa fusibilité ; l'examen des caractères physiques et chimiques qui ont marqué l'acte de la réduction elle-même, sont autant de notions qui serviront à fixer la nature exacte de la substance examinée. Les métaux auront l'éclat métallique, les oxydes, même les moins oxydés, auront l'aspect terreux.

Les métaux qui se réduiront en grains métalliques sont l'étain, l'argent, l'or, le plomb, le bismuth, le cuivre.

1115. — Mais il y a plus.

Si, par l'emploi de la flamme désoxydante et du charbon, j'ai obtenu pour dernière expression de la réduction, un résidu métallique, il se pourra que ce métal qui est réductible puisse aussi facilement s'oxyder, quand on le chauffe au contact de l'oxygène. L'opérateur, en dirigeant sur le grain métallique une flamme oxydante, pourra donc en provoquer l'oxydation ; l'oxyde formé pourra à son tour appartenir à un métal fixe, ou à un métal volatil. S'il appartient à un métal fixe, l'oxyde s'observera à la surface du grain métallique qu'il recouvrera. S'il appartient à un métal volatil, cet oxyde se sera déposé sur les parois froides du charbon qui entoure la matière incandescente et y restera apparent avec tous ses caractères de couleur, de volatilité, de fixité, etc.

Il aura, comme on dit, formé une *aréole* dont la couleur sera dûment constatée.

Ainsi se conduiront les métaux suivants : plomb, bismuth, antimoine, cadmium et zinc.

1116. — Cependant un nombre assez considérable de métaux, ne se réduirait pas avec les moyens que nous venons d'exposer si l'on n'avait recours à l'intervention d'un réactif spécial, possédant un pouvoir réducteur considérable.

Ce réactif est le carbonate sodique, qu'on désigne simplement par le mot *soude* dans les essais au chalumeau.

Le carbonate de soude, sous l'influence de la chaleur à laquelle

on opère, se transforme en soude caustique qui agit à la fois par son extrême fusibilité et son énergie alcaline.

Par sa fusibilité, elle entraîne la fusibilité de certains acides infusibles tels que l'acide silicique.

Par son énergie alcaline, elle déplace la plupart des bases de leurs combinaisons salines, et leur enlève leurs acides, en mettant à nu les oxydes.

Enfin, elle emprunte au charbon sur lequel on l'emploie, et à l'air que l'on insufle, le carbone et l'azote nécessaires pour former du cyanure sodique qui est le corps réducteur le plus puissant dont dispose la voie sèche.

D'ailleurs au carbonate de soude on peut mélanger directement un peu de cyanure sodique, pour favoriser la réduction et la provoquer à une température moins élevée.

Par ce moyen, non seulement toutes les réductions qui pouvaient s'effectuer sur le charbon seul, sont promptement réalisées, mais on arrive en outre à réduire les oxydes plus réfractaires et entr'autres ceux d'antimoine, d'étain, de cuivre etc... — Quelques uns résistent pourtant encore à ce traitement, ce sont les oxydes de fer, de nickel et de cobalt.

La réduction sur le carbone seul, puis la réduction sur le carbone avec la soude, a donc pour but final de faire connaître le ou les métaux qui entrent dans la composition de la matière, et cela en les ramenant d'abord à l'état de corps simples, puis en les fesant passer à l'état d'oxydes sous l'action de la flamme oxydante, et en produisant ainsi les apparitions d'aréoles qui aident à renforcer les premières présomptions.

1117. — Cependant les déductions auxquelles on est déjà arrivé peuvent encore se compléter d'une façon plus certaine.

En effet, les propriétés physiques des métaux et oxydes que l'on a pu saisir dans les opérations précédentes, peuvent, vu la variété des éléments de la substance analysée, n'être pas suffisantes. Les bases non réductibles particulièrement ont pu échapper à une détermination caractéristique.

Mais nous savons que parmi les caractères physiques des composés chimiques, les phénomènes de couleur s'accentuent en vigueur, au fur et à mesure que l'ordre de combinaison de la matière s'élève davantage. Nous pourrons donc faire passer

celle-ci, qui jusqu'à présent n'est considérée que comme oxyde, à l'état de sel, en la forçant à se combiner à un acide déterminé indécomposable par la chaleur et donnant lieu à une combinaison saline fixe dont la couleur servira de nouveau caractère pour éclairer les recherches.

1118. — Les acides employés sont l'acide borique et l'acide phosphorique. Combinés eux-mêmes avec la soude, ils forment deux sels acides, le borax et le sel de phosphore qu'on globulise au feu sur un fil de platine dont l'extrémité est contournée en œillet.

Quand le globule de borax ou de sel de phosphore est fondu en une perle bien limpide et parfaitement incolore, on lui ajoute un peu de substance à analyser, et on chauffe au dard du chalumeau. Les bases de la substance en présence de l'acide borique ou de l'acide phosphorique dont la faculté de saturation devient d'autant plus énergique que l'on opère à une plus forte chaleur, se dégagent de leurs combinaisons primitives, et s'unissent aux équivalents libres de ces acides, pour donner avec ces bases et la soude des borates doubles ou des phosphates doubles.

Or le *borax* est un biborate sodique, c'est-à-dire un sel contenant un équivalent libre d'acide borique qu'on peut saturer avec la base de la substance; le nouveau borate formé se dissoudra, ou plutôt se liquéfiera par fusion, dans le borate sodique et communiquera à ce dernier la coloration de sa base; et il résulte de là que la perle acquérant une couleur déterminée servira à préciser la nature de la base dont le sel affecte la couleur observée.

Le *sel de phosphore* est à son tour un phosphate hydrico-ammoniaco-sodique, c'est-à-dire un phosphate contenant trois équivalents de bases, savoir un équivalent d'eau, un équivalent d'ammoniaque et enfin un équivalent de soude. Un globule de sel de phosphore fondu ne renferme naturellement plus ni eau, ni ammoniaque; ces bases n'ont pu se maintenir à la température de fusion du sel, et il n'est resté en définitive qu'un phosphate sodique acide contenant deux équivalents d'acide phosphorique libre.

Chauffé avec la substance à analyser, ce phosphate sodique pourra donc se charger de saturer deux fois plus de bases que le borax, et les phénomènes de coloration que produiront les

globules de sel de phosphore, deviendront d'autant plus perceptibles et d'autant plus convaincants.

1119. — Remarquons en outre que la faculté que possède l'opérateur de produire tantôt une flamme oxydante, tantôt une flamme réduisante, permet encore de tirer parti de nouvelles inductions.

En effet, certains corps donnent deux catégories de sels, les uns sont au maximum, les autres sont au minimum d'oxydation. Ainsi les matières ferrugineuses peuvent fournir des sels ferriques si on opère dans un milieu oxydant, ou bien des sels ferreux si on opère dans un milieu réduisant.

Le borate ferrique obtenu en chauffant la perle dans la flamme oxydante, n'aura pas la même coloration que le borate ferreux obtenu en chauffant dans la flamme de réduction; brune dans le premier cas, la perle deviendrait en effet verdâtre dans le second. Ces couleurs qui deviennent complémentaires l'une de l'autre, constituent donc des caractères plus définis encore et par conséquent complètent les données générales recueillies jusqu'à présent sur la nature des constituants de la matière analysée.

1120. — En résumé donc, l'exécution de la série des opérations que nous venons de rappeler succinctement, a pour but d'arriver aux constatations suivantes :

1121. — 1° *Dans le tube fermé.* — Quels sont les éléments volatils que renferme la substance à l'état
de *gaz*, de *liquide*, ou de *solide*.

(Compléter par des réactions spéciales voir n° 1131.)

1122. — 2° *Dans le tube ouvert.* — Quels sont, dans la substance, les éléments qui n'étant pas directement volatilisables, le deviennent par l'oxydation en dégageant :
un *gaz*, un *liquide* ou un *solide*.

(Voir réations spéciales n° 1134.)

1123. — 3° *Sur le charbon seul.* — Quelles sont, dans la substance, les bases

a) qui se fondent plus ou moins vite sans se volatiliser,
(Voir réactions spéciales n° 1135-1°);

b) qui restent infusibles sans se modifier,
(Voir réactions spéciales n° 1135-2°);

c) qui se réduisent en donnant simplement un culot métallique;

d) qui se réduisent en donnant un culot métallique et une aérole.

1124. — 4° *Sur le charbon avec la soude.* — Quelles sont dans la substance, les éléments

a) qui deviennent fusibles et transparentes par leur alliance avec la soude;

b) qui communiquent à la soude une coloration spéciale;

c) qui se réduisent en donnant un grain métallique;

d) qui se réduisent en donnant un grain métallique avec une aréole;

e) qui se réduisent en ne donnant qu'un oxyde au minimum devenant attirable à l'aimant;

f) qui ne sont pas attaquées par la soude.

1125. — 5° *Avec le borax.* — Quelles sont les bases qui en se salifiant peuvent caractériser:

a) des sels au maximum à la flamme oxydante;

b) des sels au minimum à la flamme réduisante.

1126. — 6° *Avec le sel de phosphore.* — Quelles sont les bases qui en se salifiant peuvent caractériser :

a) des sels au maximum à la flamme oxydante ;

b) des sels au minimum à la flamme réduisante.

Ces constatations doivent se faire toutes sur la substance analysée,et, au fur et à mesure que l'opérateur les exécute,il doit tenir note des résultats qu'il obtient.

Il se peut qu'après cette série d'expériences, l'opérateur ne soit pas suffisamment éclairé, surtout s'il s'agit d'un commençant.

Quelques réactions spéciales peuvent alors venir compléter les indications précédentes.

1127. — Ainsi dans le tube fermé (n° 1131), on peut favoriser le dégagement de certains éléments peu volatils, par l'emploi d'un réactif spécial : le *bisulfate de potasse* qui agit par son équivalent libre d'acide sulfurique. Ce dernier en effet, par son affinité énergique pour les bases, déplace facilement les acides

moins fixes que lui, et ces derniers désormais libres, peuvent se dégager sous l'influence de la chaleur.

Tel serait le cas des sulfures, des chlorures, des fluorures, etc.

Dans le même tube fermé, on peut, en mélangeant la substance analysée à du carbonate de soude et un peu de charbon en poudre, favoriser certaines réactions particulières : telles que la formation de l'anneau noir et miroitant des composés arsénicaux, le dégagement des sels ammoniacaux etc.

1128. — L'essai fait sur le charbon seul (n° 1123-*a*) et qui indique que la matière fond plus ou moins vite sans se volatiliser, peut comporter des réactions complémentaires pour aider l'opération.

Ce sont en général les alcalis, ou certains acides fusibles par eux-mêmes, qui agissent de cette façon.

Or ces corps jouissent de la propriété de colorer la flamme d'une façon toute particulière mais plus ou moins intense. Comme ces phénomènes sont assez fugaces et qu'ils demandent à être saisis rapidement, voici comment il est bon d'opérer.

Avec un peu d'eau on humecte la matière soumise à l'analyse, on fait une pâte et l'on en prend une partie à l'extrémité d'un fil de platine tourné en œillet un peu rétréci, puis on introduit cette prise d'essai dans l'extrémité de la flamme d'oxydation. Nous donnons plus loin un tableau des colorations que l'on peut remarquer, avec indication des corps qui les produisent. (Voir n° 1135.)

1129. — Dans l'essai fait sur le charbon seul (n° 1123-*b*), alors que la substance reste infusible sans se modifier, on peut la soumettre à l'expérience suivante pour découvrir sa nature.

Une petite portion de la matière préalablement grillée dans le tube ouvert, est humectée d'un peu d'azotate cobaltique, puis chauffée fortement sur la feuille de platine sous l'action du chalumeau. On obtient une masse de couleur spéciale qui indique particulièrement les terres, ou les terres alcalines. (Voir tableau n° 1135-2°*a*.

1130. — Nous allons maintenant, en suivant le cours des opérations renseignées au n° 1121 et suivants, donner le résumé des réactions qui peuvent se présenter dans chaque expérience.

TUBE FERMÉ.

1131. — Après un examen physique de la matière, on en chauffe une petite portion dans un tube fermé pour reconnaître quels sont les éléments volatils qu'elle renferme.

— 1° *Il y a dégagement d'eau et condensation de gouttelettes sur les parois du tube.*

Cela peut tenir à la présence d'un *hydrate* ou d'un *sel cristallisé*. Il faut examiner, avec les papiers réactifs, si cette eau offre une réaction acide ou une réaction alcaline.

— 2° *Il y a formation d'un sublimé.*

Les matières *mercurielles* donnent un sublimé gris de mercure.

Les matières *arsénicales* donnent un sublimé blanc cristallin d'acide arsénieux, ou un anneau miroitant.

Les *sels ammoniques* peuvent donner un sublimé blanc qui bleuit le tournesol.

Les *matières sulfurées* peuvent donner un sublimé de soufre avec odeur d'anhydride sulfureux.

— 3° *Il y a dégagement d'un gaz qui peut être :*

L'*oxygène*. — On le reconnaît avec un corps présentant quelques points en ignition qui s'avivent ou se rallument. En même temps, il se produit presque toujours un changement de couleur dans le résidu. Celui-ci devient plus foncé.

Parfois la couleur primitive reparaît (oxyde de zinc et de mercure).

L'*anhydride carbonique*. — On le reconnaît à son odeur piquante et à ce qu'il éteint un corps enflammé, qu'on approche du tube.

Il annonce la présence de carbonates.

L'*anhydride sulfureux*. — On le reconnaît à son odeur désagréable et piquante.

Il annonce la présence de sulfates, de sulfites, de sulfures, ou d'hyposulfites.

L'*acide sulfhydrique*. — On le reconnaît à ce qu'il noircit un papier imbibé d'acétate ou de nitrate de plomb.

Il annonce la présence de sulfures hydratés.

— 4° *Il y a un dégagement de vapeurs savoir :*

De vapeurs rutilantes qui annoncent un nitrate ou un nitrite.

De vapeurs violettes qui annoncent un iodure ; il y a souvent formation d'un sublimé d'iode en même temps.

De vapeurs rouge-hyacinthe qui annoncent un bromure. Ces vapeurs se condensent en un liquide brun-rouge.

—

1132. — Les réactions que nous venons de constater sont obtenues sans le concours d'aucun réactif. Si, comme nous l'avons dit au n° 1127, on fait usage de bisulfate potassique mélangé à la substance et qu'on chauffe dans le tube fermé, on pourra obtenir :

— 1° De l'anhydride carbonique, qui se dégage avec effervescence de carbonates ou de bicarbonates.

— 2° De l'anhydride sulfureux, qui accuse la présence de sulfites et d'hyposulfites.

— 3° De l'acide sufhydrique, qui annonce des sulfures.

— 4° De l'acide chlorhydrique, qui annonce des chlorures.

— 5° De l'acide fluorhydrique, qui indique des fluorures.

— 6° Des vapeurs violettes, qui indiquent la présence d'un iodure.

— 7° Des vapeurs rouge-hyacinthe, qui indiquent la présence d'un bromure.

— 8° Des vapeurs rutilantes, qui indiquent des azotates ou des azotites.

1133. — Enfin, si on mélange à la matière primitive un peu de carbonate sodique et un peu de charbon en poudre, et qu'on chauffe dans le tube fermé, on peut avoir :

— 1° Un anneau noir miroitant qui dénote l'arsenic.

— 2° Un sublimé gris métallique qui annonce le mercure.

— 3° Un dégagement de carbonate ammonique qui bleuit le papier rouge de tournesol.

TUBE OUVERT.

1134. — La matière chauffée dans un tube ouvert, c'est-à-dire en présence du contact de l'air, peut se modifier et abandonner des éléments qui sont devenus volatilisables par suite de l'oxydation que le grillage a produite.

On pourra observer :

— 1° *Un dégagement de gaz qui pourra être dû à* l'anhydride sulfureux, si c'est un sulfure;

l'anhydride carbonique, si c'est un carbonate;
l'acide fluorhydrique, si c'est un fluorure;
l'ammoniaque, si c'est un sel ammoniacal.

— 2° *La formation d'un sublimé qui sera :*

blanc cristallin avec odeur d'ail, si c'est un composé d'arsénic;
blanc sans odeur, si c'est un composé d'antimoine;
gris métallique, si c'est un composé de mercure.

— 3° *La formation de gouttelettes fondues*

jaunes-brunâtres, si c'est un sulfure ayant un excès de soufre;
blanches, si c'est un chlorure, un sulfure ou un séléniure de plomb;
jaunâtres, si c'est un oxyde de bismuth.

—

Il faut aussi tenir compte de la couleur que la matière a acquise après grillage, et examiner attentivement les modifications qu'elle a pu subir et dont nous avons parlé aux n°s 572 et 573.

SUR LE CHARBON SEUL.

1135. — La substance primitive, après avoir été grillée, est mélangée à un peu d'eau, de façon à en faire une pâte que l'on introduit dans une petite excavation faite sur le charbon; puis on y dirige la flamme du chalumeau et particulièrement la flamme réduisante.

On observe :

— 1° *Qu'il y a fusion immédiate sans volatilisation.*

La substance se liquéfie rapidement et pénètre dans le charbon. Ce caractère appartient aux bases alcalines et à la baryte.

Les alcalis se différencient par la réaction que l'on obtient en introduisant au bout d'un fil de platine, un peu de substance dans la pointe de la flamme d'oxydation après l'avoir imbibée d'un peu d'acide chlorhydrique.

Si la flamme est :

jaune, c'est qu'il y a de la soude;
violette, c'est qu'il y a de la potasse;

rouge-jaunâtre, c'est qu'il y a de la chaux;
bleue-verdâtre, c'est qu'il y a de la baryte;
rouge-pourpre, c'est qu'il y a de la strontiane.

— 2° *Que la substance est infusible ou très-difficilement fusible.*

Le caractère de l'infusibilité est particulier à la silice, à beaucoup de silicates, aux terres alcalines et aux terres proprement dites, enfin à l'oxyde d'étain et à l'oxyde de zinc.

a) Presque toujours, ces matières sont blanches et produisent, sous le dard du chalumeau, une vive incandescence. Pour différencier les composés que nous venons de citer, on humecte un peu de la prise d'essai avec de l'azotate cobaltique, et on chauffe fortement sur la feuille de platine.

On obtient une masse non fondue :

bleue, quand il y a de l'alumine et de l'acide silicique;
vert-jaunâtre, quand il y a de l'oxyde de zinc;
vert-bleuâtre, quand il y a de l'oxyde d'étain;
rose-pâle, quand il y a de la magnésie;
rouge-brun, quand il y a de la baryte;
grise, quand il y a de la chaux ou de la strontiane.

b) Lorsque la substance, au lieu d'être blanche, est au contraire de couleur foncée, cela indique qu'elle peut contenir un oxyde métallique irréductible, et parmi ces oxydes, il faut ranger surtout ceux du fer, du manganèse, du nickel, du cobalt, du chrome et le platine réduit.

— 3° *Qu'il y a réduction de la substance et obtention d'un culot métallique.*

L'étain	donne un culot	gris-brillant	très ductile.
L'argent	»	blanc-brillant	»
Le cuivre	»	rouge	»
L'or	»	jaune	»

En général, ce culot métallique se trouve logé, à la partie inférieure de la masse agglomérée sur le charbon.

— 4° *Qu'il y a réduction de la substance et obtention d'un culot métallique avec aréole.*

L'antimoine donne un culot métallique gris et une aréole blanche et volatile.

Le plomb donne un culot métallique gris-foncé et une aréole jaune et volatile.

Le bismuth donne un culot métallique gris-clair et une aréole jaune-citron volatile.

Le cadmium donne un culot métallique gris-clair et une aréole brun-rouge volatile.

On obtient l'aréole en soufflant avec la flamme oxydante sur le culot métallique que l'on a obtenu.

SUR LE CHARBON AVEC LA SOUDE.

1136. — La substance primitive, après avoir été grillée, est mélangée avec du carbonate sodique en poudre ; on ajoute un peu d'eau au mélange de façon à en faire une pâte; puis on l'introduit dans la cavité du charbon et on chauffe au feu de réduction.

— 1° *La substance devient fusible et transparente* c'est-à-dire qu'elle s'agglomère en perle sur le charbon.

Cette perle est incolore ou légèrement colorée ; elle provient de la *silice*.

Cette perle est souvent opaque à cause des oxydes qu'elle peut aussi contenir ; elle peut être due à l'*acide borique*.

La substance en devenant fusible, pénètre parfois avec la soude dans les pores du charbon. Cette réaction appartient aux alcalis, à la baryte et à la strontiane.

— 2° *La substance communique à la soude une coloration spéciale.*

On fait cet essai sur la feuille de platine, on obtient :

Une *masse verte* de manganate de soude qui devient rouge quand on la dissout dans l'eau, c'est du manganèse.

Une *masse jaune d'or* de chromate de soude qui communique sa couleur à l'eau, c'est du *chrome*.

— 3° *La substance se réduit en donnant un culot métallique.*

L'étain	donne un culot	gris	blanc.
L'argent	»	»	blanc.
Le cuivre	»	»	rouge.
L'or	»	»	jaune.

— 4° *La substance se réduit en donnant un culot métallique avec aréole.*

L'aréole s'obtient en chauffant le culot à la flamme oxydante.

Le plomb donne un culot gris avec une aréole jaune.

Le bismuth donne un culot gris-blanc cassant avec une aréole jaune-brun.

L'antimoine donne un culot gris-blanc très cassant avec une aréole blanche.

Le cadmium ne donne pas de culot métallique, mais une aréole brun-rouge.

Le zinc ne donne pas de culot, mais une aréole jaune-citron à chaud blanche à froid.

— 5° *La substance se réduit en un oxyde au minimum qui est attirable à l'aimant.*

Ce caractère appartient au fer.
» » au nickel.
» » au cobalt.

— 6° *La substance ne se modifie pas sous l'action de la soude.*

Ce sont l'alumine,
la magnésie,
la chaux.

La soude qui leur est mélangée pénètre dans le charbon, en laissant la substance libre mais incandescente.

AVEC LE BORAX.

1137. — Nous avons vu que les réactions au moyen du borax avaient pour but de transformer la substance à analyser, en un sel fusible, et que les couleurs des perles obtenues au feu d'oxydation puis au feu de réduction, devenaient des caractères propres à établir la nature de ses bases. (Voir N° 1116.)

Or la salification des bases peut, dans bien des cas, ne produire aucun phénomène apparent. Ainsi la base peut ne pas donner de sels colorés.

En effet, dans l'ensemble des groupes qui comprennent la plupart des bases et dont voici la liste :

1er GROUPE.	2e GROUPE.	3e GROUPE.	4e GROUPE.	5e GROUPE.	6e GROUPE.
Potassium.	Calcium.	Chrome	Zinc.	Argent.	Etain.
Lithium.	Baryum.	Aluminium	Fer.	Plomb.	Antimoine
Sodium.	Strontium.		Manganèse	Mercure.	Arsenic.
Ammonium.	Magnésium		Nickel.	Cuivre.	Or.
			Cobalt.	Bismuth.	Platine.
				Cadmium.	

Il n'y a que six bases qui fournissent avec le borax et le sel de phosphore des borates ou des phosphates colorés.

1138. — Ces bases sont :

	FEU D'OXYDATION.	FEU DE RÉDUCTION.
Le chrome.	Jaune-verdâtre.	Vert.
Le fer.	Jaune-brun.	Vert-bouteille ou incolore.
Le manganèse.	Améthyste.	Incolore.
Le nickel.	Rouge-brun.	Incolore, quelquefois gris.
Le cobalt.	Bleu.	Bleu.
Le cuivre.	Bleu-verdâtre.	Rouge-brun opaque.

1139. — Les autres fournissent des globules incolores. Parmi celles-ci, il s'en trouve qui, pourvu qu'elles ne soient pas en excès dans la combinaison fusible du borax ou du phosphore, c'est-à-dire pourvu que la combinaison reste acide, donneront des globules incolores aussi; mais si la combinaison devient basique par suite d'une trop forte addition de la matière, la perle devient alors opaque; ou prend une apparence d'émail opalin, quand on la chauffe au feu d'oxydation.

Ce caractère appartient surtout aux bases terreuses, alcalino terreuses et à quelques oxydes. Ainsi : la baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie, l'alumine, les oxydes de zinc, d'argent, de cadmium, d'étain et de plomb, donnent ce caractère.

1140. — Il est aussi des bases, dont les sels chauffés au feu de réduction, abandonnent tout à coup leur métal ; celui-ci se dissémine dans le globule qu'il colore en gris métallique. Ce cas est particulier aux oxydes facilement réductibles, parmi lesquels nous pouvons citer les oxydes : de bismuth, de cadmium, de plomb, d'antimoine, d'étain et de nickel.

L'oxyde de cuivre donne dans les mêmes circonstances un globule brun opaque.

1141. — Quant aux sels d'or et de platine, ils donnent, du moment qu'on les chauffe, un bouton métallique fondu, sans se dissoudre ni dans le borax ni dans le sel de phosphore.

AVEC LE SEL DE PHOSPHORE.

1142. — Les réactions obtenues par la fusion avec le sel de phosphore, sont analogues à celles que l'on obtient avec le borax.

Nous renvoyons, pour tous les détails relatifs à ces réactions et à leurs caractères spéciaux, aux *tableaux des caractères pyrognostiques que présentent les substances minérales traitées seules ou avec les réactifs par Is. Kupfferschlaeher, professeur à l'université de Liége*, 1860.

ANALYSE QUALITATIVE.

PAR VOIE HUMIDE.

1143. — Il importe, comme on le conçoit, de suivre une marche méthodique dans les opérations que réclame une analyse qualitative. Cette marche est généralement la même pour les substances minérales naturelles ou artificielles.

Elle comprend, d'abord, la recherche de toutes les bases qui peuvent entrer dans la composition de la substance ; puis, la recherche des acides qui saturent ces bases. Or, l'une et l'autre de ces recherches reposent sur un classement en groupes spéciaux des acides ou des bases jouissant de propriétés communes vis-à-vis de certains réactifs déterminés. Cette première classification produite par l'élimination générique, permet à l'opérateur d'extraire successivement de la solution faite avec la matière soumise à l'analyse les différents groupes qui contiennent les séries de bases ou d'acides analogues.

Ainsi, en admettant qu'une dissolution à analyser contienne toutes les bases (ce qui est impossible), l'opérateur commencera par extraire successivement de cette dissolution en employant des réactifs génériques que nous indiquerons, savoir :

Un groupe qui contiendra les métaux dits nobles,
un groupe qui contiendra les métaux dits demi-nobles,
un groupe où seront rangés les métaux dits usuels,
un groupe renfermant les bases terreuses,
un groupe contenant les bases alcalino-terreuses,
et enfin un groupe contenant les bases alcalines proprement dites.

Chacun de ces groupes sera mis en évidence dans la dissolution-mère, par un réactif générique qui précipite également toutes les bases du même groupe ; en sorte que, par une filtration répétée à chaque opération, on finira par épuiser entièrement la dissolution primitive dans laquelle on supposait 26 bases à la fois pour la remplacer, par six dissolutions qui renfermeront chacune de 4 à 6 bases au plus.

Le problème se réduira donc alors à déterminer celles de ces 4 ou 6 bases seulement de chaque groupe, qui sont contenues dans la dissolution partielle, puis à exécuter la même constatation dans les six dissolutions salines extraites de la dissolution principale.

Le même système sera suivi pour la recherche des acides dont la classification ne comprend que quatre groupes, ainsi que nous le verrons plus loin.

L'exécution du travail ainsi ordonnancé tend d'abord à séparer les constituants de la matière en deux classes déjà désignées, les *bases* et les *acides*. Elle provoque cette séparation en cherchant à amener l'union à un même acide, de toutes les bases de la matière, et la combinaison de tous les acides de la matière avec une même base.

Or, l'union à un même acide de toutes les bases d'une substance à analyser par voie humide, impose deux conditions à remplir. Il faut d'abord que les sels formés par l'acide choisi, soient solubles dans l'eau, pour que les réactifs puissent être employés; il faut en outre que leur composition soit nettement définie pour permettre aisément d'en reconnaître et d'en contrôler la nature.

On combine toutes les bases d'une substance à un même acide en fesant la dissolution chimique de la substance au moyen d'un acide fort, donnant des sels solubles et de compositions déterminées. (Voir N°s 361 et suivants.)

Cependant, comme la substance peut, par avance, contenir déjà des sels solubles on doit, avant de recourir à la dissolution chimique, effectuer la dissolution simple, c'est-à-dire faire agir l'eau sur la matière. (Voir n°s 338 et suivants.)

1144. — *Dissolution de la substance.* — On parvient donc à dissoudre une substance en la traitant :

— 1° Par l'eau (dissolution simple).

— 2° Par l'acide nitrique (dissolution chimique).

— 3° Par l'acide chlorhydrique ou l'eau régale (dissolution chimique).

— 4° D'une manière indirecte par fusion avec des carbonates alcalins, puis par reprise avec l'eau et les acides (dissolution chimique).

1145. — 1° *Par l'eau.* On fait bouillir avec de l'eau une certaine quantité de la matière finement pulvérisée. S'il reste un résidu on filtre, et on évapore sur une feuille de platine quelques gouttes de la liqueur filtrée pour voir si quelque chose s'est dissous.

Si la feuille de platine accuse un résidu un peu considérable, on conserve la liqueur aqueuse pour y rechercher les sels solubles et particulièrement les acides de ces sels solubles.

1146. — 2° *Par l'acide nitrique.* On fait bouillir avec de l'acide nitrique une portion de la matière restée insoluble dans l'eau, et après quelque temps de cette ébullition, on évapore sur une feuille de platine quelques gouttes de la dissolution nitrique claire.

La liqueur accusant la présence de sels dissous, par la formation d'un dépôt sur la feuille de platine, est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, et on la reprend par de l'eau légèrement aiguisée d'acide nitrique, puis on filtre.

Le liquide est conservé pour y rechercher les acides chlorhydrique, bromhydrique, cyanhydrique, iodhydrique, etc., et les bases qui se sont transformées en nitrates.

Il est bon de se rappeler que si tous les nitrates sont solubles, en revanche l'acide nitrique forme avec plusieurs métaux des composés insolubles (étain, antimoine) et donne parfois avec des sulfures, des phosphures, etc., des sulfates et des phosphates qui peuvent compliquer l'opération.

1147. — 3° *Par l'acide chlorhydrique ou l'eau régale.* Une portion de la substance est traitée par l'acide chlorhydrique ou l'eau régale aidée de la chaleur. Il est probable qu'une bonne partie de la matière se dissoudra en se transformant en chlorure ; une seconde attaque deviendra nécessaire pour s'assurer d'une transformation aussi complète que possible. Or, l'acide chlorhydrique employé seul n'a pas la propriété que possède l'eau régale d'être à la fois oxydant et chlorurant énergique ; en sorte que la dissolution faite par lui isolément peut donner des chlorures au minimum de chloruration, tandis que la dissolution faite par l'eau régale entraîne presque toujours la formation de chlorures au maximum de chloruration.

Les chlorures sont généralement solubles dans l'eau.

Trois seulement y sont insolubles savoir :

Le chlorure plombique (soluble dans l'eau bouillante insoluble dans l'eau froide).

Le chlorure argentique.

Le chlorure mercureux (qui n'existe jamais dans une dissolution faite par l'eau régale).

1148. — 4° *Par la fusion avec les carbonates alcalins.* La matière à analyser peut renfermer des corps ou des composés qui

restent insolubles dans les acides et l'eau régale. Parmi ces corps on comprend :

1. Le sulfate de baryte.
2. Le sulfate de strontiane.
3. Le sulfate de plomb.
4. Le chlorure argentique.
5. Le chlorure plombique.
6. Le fluorure de calcium.
7. L'acide silicique.
8. L'oxyde d'alumine naturel ou fortement calciné.
9. L'oxyde de chrome calciné.
10. L'oxyde d'étain calciné.
11. Quelques phosphates et arséniates.
12. Le soufre et
13. Le charbon.

Les deux derniers de cette liste se constatent aisément, l'un par un dépôt de soufre obtenu dans un tube de verre fermé par un bout, l'autre par un grillage sur une feuille de platine d'une petite portion de la substance noire dont la couleur disparaît rapidement avec une production d'anhydride carbonique.

Quant au chlorure d'argent, il est soluble dans l'ammoniaque, et en épuisant la matière par ce réactif on enlève complétement l'argent.

La substance ainsi traitée et débarrassée du soufre, du carbone et du chlorure d'argent, est broyée finement, puis mélangée intimement dans un mortier avec deux parties de carbonate sodique, deux parties de carbonate potassique et une partie de nitrate potassique. On l'introduit dans un creuset de platine et on chauffe au rouge blanc jusqu'à fusion tranquille.

Après refroidissement, on traite par l'eau bouillante de façon à détacher entièrement la matière fondue des parois du creuset.

Ce traitement s'exécute en plongeant le creuset et son couvercle dans un vase de Berlin contenant de l'eau bouillante qu'on maintient telle jusqu'à dissolution parfaite.

La substance peut ne pas se dissoudre entièrement et présenter un liquide trouble qu'il faudra nécessairement filtrer. C'est le cas le plus fréquent du traitement par la fusion avec les carbonates alcalins.

En supposant dans la substance la présence de tous les

composés que nous venons de signaler ; examinons quelle transformation aura provoquée la fusion avec les carbonates alcalins.

Le sulfate de baryte se sera décomposé, et l'acide sulfurique se sera emparé de la potasse ou de la soude du carbonate employé, tandis que l'oxyde barytique, détaché de la combinaison du sel primitif, se sera combiné avec l'anhydride carbonique devenu libre.

Il sera donc resté isolé, à l'état de carbonate, tandis que l'acide sulfurique aura salifié la potasse ou la soude. L'excédant de carbonate alcalin se sera fondu.

Or, en reprenant cette combinaison nouvelle par l'eau, on dégage entièrement par une filtration le carbonate alcalin en excès et le sulfate potassique ou sodique, c'est-à-dire l'acide du sel, devenu soluble par la séparation de sa base primitive, de l'oxyde barytique, qui reste forcément insoluble sous son nouvel état de carbonate barytique. Par une reprise de celui-ci au moyen de l'acide chlorhydrique, nous remettrons cette base en dissolution et nous rentrerons dans l'exécution de la marche générale indiquée précédemment, en ayant fait usage de la dissolution simple d'abord, puis de la dissolution chimique ensuite.

Les autres composés fondus donneront de la même manière :

Du carbonate strontique insoluble et du sulfate de potasse soluble.
Du carbonate plombique insoluble et du sulfate de potasse soluble.
Du carbonate plombique insoluble et du chlorure potassique soluble et du fluorure potassique soluble.
Du carbonate calcique insoluble et du silicate potassique soluble.
Du phosphate ou de l'arséniate potassique soluble.
Du chromate potassique.
De l'aluminate potassique.
Du stannate potassique.

Solubles dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique. — Solubles dans l'eau.

1149. — Chacune de ces liqueurs s'analyse à son tour par les procédés que nous allons indiquer plus loin, l'une pour la recherche des bases, l'autre pour la recherche des acides.

Examen de la solution.

1149. — Il est bon, avant de commencer l'analyse proprement dite, d'examiner la dissolution de la matière que l'on a obtenue et de constater ses principales propriétés physiques.

Lorsque la solution bien limpide présente une coloration, elle peut très-souvent servir d'indication utile. Ainsi les solutions des sels de cuivre et de chrome sont colorées en *bleu* ou en *vert*; celles des sels de nickel sont colorées en *vert-pâle*; les chromates, les sels de fer, d'or et de platine sont, suivant leur concentration, colorées en *jaune* ou en *jaune-rougeâtre*. Enfin les solutions de sels de cobalt ont une coloration *rouge-groseille* ou *cramoisie*.

Il faut tenir compte de la manière dont la liqueur se comporte avec les papiers bleus ou rouges de tournesol; vérifier aussi, par l'évaporation de quelques gouttes sur une feuille de platine si la dissolution laisse un résidu fixe ou un résidu volatil; enfin constater si, par une addition d'eau, elle ne donne aucun précipité.

ANALYSE PROPREMENT DITE.

1150. — En développant les procédés d'analyse proprement dite, nous nous supposerons placés devant le cas le plus compliqué qui se puisse présenter, c'est-à-dire que nous admettrons:

Que le traitement par les acides chlorhydrique et nitrique ou l'eau régale, nous a donné une liqueur contenant la plupart des bases en solution, et qu'au milieu de celles-ci, nage un précipité qui contient les substances signalées au n° 1148, qui ont résisté à l'action des acides.

La dissolution acide placée dans un vase de Berlin est chauffée jusqu'à siccité sur un bain de sable, et l'on surveille avec grande attention cette dernière phase de l'opération, qui entraîne parfois le bris du vase. Quand le résidu est entièrement desséché, on laisse refroidir, puis on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'eau régale pour rendre la masse sirupeuse; on chauffe encore un moment, et avec la pissette contenant de l'eau chaude (voir n° 481), on étend d'eau la dissolution des chlorures dont la limpidité est troublée par le précipité des matières inattaquables par les acides.

Examinons d'abord le cas d'une dissolution par l'eau régale. La matière traitée par l'eau régale, concentrée par évaporation, puis reprise par l'eau est chauffée, jusqu'à ce que tout ce qui était adhérent aux parois du vase, se soit entièrement dissous dans l'eau, puis on l'abandonne à un repos de quelques instants pour que le précipité gagne le fond du vase. Cela fait, on verse avec précaution la liqueur claire sur un filtre préalablement lavé à l'eau acidulée (voir n° 474 et suivants), et l'on a soin de retenir dans le vase de Berlin le précipité qui s'y est déposé. Cette manœuvre a pour but de permettre à l'opérateur de laver ce précipité dans le vase, afin d'opérer un lavage plus complet (voir n°s 488 et suivants). Dès que celui-ci est jugé suffisant, l'opérateur verse le précipité sur le filtre, puis il continue à l'arroser d'eau chaude aiguisée *d'acide chlorhydrique*, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide qui passe, évaporée sur la feuille de platine, ne donne plus la moindre trace de résidu.

Le précipité bien lavé est desséché et mis à part pour être traité d'après ce qui a été dit au n° 1148, par la fusion avec les carbonates alcalins. La liqueur des bases qui dérive de ce traitement, est analysée comme suit.

La liqueur primitive est divisée en trois parties, savoir:

1° L'une destinée à la recherche des bases.

2° L'autre destinée à la recherche des acides.

3° La troisième doit servir de réserve.

On procède d'abord à la recherche des bases.

RECHERCHE DES BASES.

1151. — Nous rappellerons ici que les bases sont divisées en trois grandes catégories, déterminées par la faculté qu'elles possèdent de se transformer :

1° En sulfures insolubles dans une dissolution acide, sous l'action de l'acide sulfhydrique.

2° En sulfures insolubles dans une dissolution neutre ou alcaline, sous l'action du sulfhydrate d'ammoniaque.

3° En carbonates insolubles dans une dissolution neutre, sous l'action du carbonate ammonique.

Chacun de ces groupes se subdivise à son tour en deux autres groupes par les réactions que nous indiquerons dans le cours

de la recherche des bases ; en sorte que l'ensemble de ce traitement donne six grandes divisions indiquées par le tableau suivant :

	Précipités par le carbonate ammonique.	Précipités par le sulfhydrate ammonique.		Précipités par le sulfide hydrique.	
1er GROUPE.	2e GROUPE.	3e GROUPE.	4e GROUPE.	5e GROUPE.	6e GROUPE.
Métaux alcalins.	Métaux alcalins terreux	Métaux terreux.	Métaux usuels.	Métaux demi-nobles[1]	Métaux nobles.
Potassium.	Calcium.	Chrome.	Zinc.	Argent.	Etain.
Lithium.	Baryum.	Aluminium	Fer.	Plomb.	Antimoine.
Sodium.	Strontium.		Manganèse	Mercure.	Arsenic.
Ammonium.	Magnésium.		Nickel.	Cuivre.	Or.
			Cobalt.	Bismuth.	Platine.
				Cadmium.	

1152. — Ceci établi, nous prenons la dissolution-mère qui renferme les bases et nous la versons dans une éprouvette haute et étroite, puis après l'avoir acidifiée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, nous y fesons passer, jusqu'à saturation, un courant d'acide sulfhydrique gazeux.

1153. — L'acide sulfhydrique précipite le 5e et 6e groupes.

On vérifie si la précipitation est complète en laissant reposer ce précipité et soumettant le liquide éclairci à une seconde action de l'acide sulfhydrique. Dès que la précipitation semble complète, on filtre avec toutes les précautions que nous avons déjà indiquées ; on lave le précipité à l'eau additionnée d'hydrogène sulfuré, puis, lorsqu'on a vérifié, par l'évaporation de quelques gouttes du liquide qui filtre, que le lavage est complet, on retire avec précaution le filtre bien égoutté de l'entonnoir, on l'étale sur sa main gauche et avec la pissette on souffle tout le précipité qui y est contenu dans un vase de Berlin, en évitant d'en perdre la plus petite portion. (Cette manœuvre s'exécute facilement avec les filtres unis ; voir n° 468.)

1154. — Sur le précipité mis ainsi en suspension dans l'eau, on verse du sulfhydrate ammonique, de manière à colorer légèrement en jaune le liquide qui surnage, et on soumet le tout à une douce chaleur.

1. Cette désignation ne peut être prise que comme moyen de fixer dans la mémoire des commençants les valeurs relatives des métaux entre eux, et nous ne tenons compte bien entendu que des métaux qu'on rencontre le plus ordinairement.

Plusieurs des sulfures qui sont précipités, en présence de l'ammoniaque du sulfhydrate ammonique que l'on a versé, se transforment sans se décomposer pour cela, en sulfures doubles solubles. Ces sulfosels à base d'ammoniaque se dissolvent donc dans le liquide, et après quelque temps de digestion on sépare par une filtration :

1155. — 1° Les sulfures du sixième groupe qui devenus sulfosels et par conséquent solubles, passent avec le liquide à travers le filtre.

1156. — 2° Les sulfures du cinquième groupe qui, non modifiés par le sulfhydrate sont par conséquent restés à l'état de précipité sur le filtre.

On traite ces deux groupes en suivants les tableaux ci-après établis d'après la marche générale de l'analyse donné par M. le professeur Kupfferschlaeger.

1157. SIXIÈME GROUPE.

La liqueur qui contient les sulfosels est additionnée peu à peu d'acide chlorydrique jusqu'à cessation de précipité. Tous les sulfures précipités primitivement par l'acide sulfhydrique, réapparaissent puisqu'on a saturé l'ammoniaque qui les maintenait en solution. On les fait bouillir avec de l'eau régale qui redissout tous les sulfures; on concentre la liqueur sans avoir égard au soufre qui y est contenu, et qui s'agglomère en grains jaunâtres qu'on peut enlever facilement avec une baguette de verre.	On ajoute à la liqueur du chlorure ammonique et on obtient un précipité jaune de : *Chlorure platinico-ammonique* qui annonce la présence du :	On filtre et dans la liqueur filtrée on ajoute de l'acide oxalique et on chauffe. Il se forme un précipité brun foncé *d'or réduit :*	On filtre, et dans la liqueur on fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui précipite les sulfures d'arsenic, d'étain et d'antimoine. — On fait bouillir le précipité avec du carbonate ammonique pour redissoudre le sulfure d'arsenic. — On filtre. (A) — Dans la liqueur on verse de l'acide acétique pour saturer le carbonate ammonique. Le sulfure d'arsenic apparaît à l'état de tri-sulfure jaune orangé.	Le précipité (A) contient les sulfures d'étain et d'antimoine. On le traite par de l'acide nitrique fumant qui transforme ces sulfures en oxyde. — On étend d'eau et on filtre ce double précipité; puis on le fait bouillir avec de l'acide tartrique pour redissoudre l'oxyde antimonique seul. On filtre (B). Dans la liqueur qui contient le tartrate antimonique on fait passer de l'acide sulfhydrique qui donne un précipité rouge-feu de sulfure d'	Le précipité (B) d'oxyde stannique est dissous par l'acide chlorhydrique et la chaleur. Dans la dissolution on plonge une lame de zinc qui précipite l'étain en poudre métallique. (Si le précipité ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique on le traite par la potasse et l'ébullition. Il donne du stannate potassique.)
PLATINE.	OR.	ARSENIC.	ANTIMOINE.	ÉTAIN.	

1158. CINQUIÈME GROUPE.

Le précipité (voir n° 1156) des sulfures qui forment ce groupe, est traité par de l'acide nitrique très étendu et la chaleur jusqu'à ce que le soufre nage à la surface du liquide. — S'il reste au fond du liquide, un dépôt noir inattaqué c'est du sulfure mercurique. — On filtre (A) et on essaye le dépôt avec du carbonate sodique, dans un petit tube fermé. On obtient un sublimé gris de	La liqueur (A) contient les autres métaux à l'état de nitrates. On y verse de l'acide chlorhydrique qui précipite du chlorure d'argent et du chlorure de plomb, pourvu que la liqueur soit bien froide. On filtre. (B) Le précipité de ces deux chlorures est traité par l'ammoniaque qui dissout le chlorure d'argent. On filtre et dans la liqueur on ajoute de l'acide chlorhydrique qui fait réapparaître le chlorure d'	Le précipité de chlorure de plomb est traité avec un peu d'acide sulfurique qui le transforme en sulfate plombique.	La dissolution (B) est traitée par un peu d'acide sulfurique qui transforme les nitrates en sulfates, et qui peut précipiter quelques traces de plomb qui auraient échappé antérieurement. — La solution de sulfates est traitée par du carbonate ammonique en excès, et la chaleur. — Le cadmium et le bismuth se précipitent. (C). On filtre le cuivre redissous. — Dans la dissolution du cuivre, on verse du cyanure ferroso-potassique qui donne un précipité brun marron de cyanure de	Le précipité (C) est traité par de l'ammoniaque qui redissout le cadmium et laisse le bismuth indissous (D) On filtre. Dans la liqueur on fait passer de l'acide sulfhydrique qui précipite en jaune le sulfure de	Le précipité D est redissous par l'acide nitrique. La liqueur est évaporée pour la rendre neutre. Reprise par l'eau, elle doit précipiter en blanc ce qui est un caractère des sels de
MERCURE.	ARGENT.	PLOMB.	CUIVRE.	CADMIUM.	BISMUTH.

1159. — La dissolution-mère de laquelle nous avons éloigné les corps précipitables par l'acide sulfhydrique ne contient plus que les quatre premiers groupes des bases. (Voir n° 1150.)

On neutralise, par un peu d'ammoniaque, cette dissolution qui, comme on le sait, a été rendue acide dès le commencement, puis on lui ajoute encore un peu de chlorure ammonique libre, et on verse du sulfhydrate ammonique en léger excès. Le vase contenant la liqueur est couvert avec une plaque de verre et mis avec soin à l'action d'une douce chaleur.

1160. — Le sulfhydrate ammonique précipite les métaux du quatrième et du troisième groupes ; les métaux du quatrième groupe forment des *sulfures* insolubles dans une liqueur ammoniacale, et ceux du troisième groupe ne donnent lieu au contraire qu'à la formation *d'hydrates* insolubles.

Ce double précipité d'hydrates et de sulfures, est filtré avec toutes les précautions que nous avons déjà indiquées et qui sont nécessaires si l'on veut empêcher la sulfatisation des sulfures. Aussi, dans ce but, lave-t-on le précipité par de l'eau bouillie additionnée d'acide sulfhydrique.

Comme on ne peut arriver à séparer parfaitement les sulfures des hydrates, c'est-à-dire le quatrième groupe du troisième, comme on l'a fait pour les deux autres groupes que nous avons traités, on les soumet ensemble aux opérations que renseigne le tableau suivant :

Le précipité bien lavé est traité par de l'acide chlorhydrique étendu de 7 à 8 fois son volume d'eau et une chaleur modérée.

—

Le sulfure de cobalt et le sulfure de nickel restent indissous.

—

On filtre (A).

—

Le précipité des deux sulfures est grillé

La liqueur potassique qui contient le cobalt est traitée par de l'acide chlorhydrique étendu, qui sature la potasse et fait réapparaître l'oxyde de

La liqueur (A) est additionnée d'un peu d'acide nitrique et mise à bouillir.

—

On lui ajoute du chlorure ammonique et de l'ammoniaque.

—

On précipite tous les oxydes excepté ceux de zinc et de manganèse.

—

On filtre (B).

—

Dans la li-

La liqueur contenant le zinc soluble dans la potasse, est traitée par le sulfhydrate ammonique qui précipite en blanc-grisâtre le sulfure de

Le précipité (B) est mis à digérer avec une solution de potasse qui dissout l'alumine et le chrome.

—

On filtre vite (C).

—

La liqueur mise à bouillir laisse précipiter bientôt par l'ébullition un hydrate de

La liqueur séparée du chrome contient l'alumine dissoute par la potasse.

On ajoute de l'acide chlorhydrique étendu et on fait chauffer de façon à redissoudre l'alumine qui s'est reprécipitée.

—

On traite alors par du carbonate ammonique

Le précipité (C) est divisé en deux portions.

L'une est dissoute par l'acide chlorhydrique étendu, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, puis reprise par l'eau.

—

On y verse alors de l'ammoniaque qui précipite de l'hydrate de

La seconde portion peut être essayée pour y trouver les phosphates et les borates qui peuvent exister avec les bases de ce groupe.

—

On dissout par l'acide chlorhydrique.

—

Puis on verse du sulfate magnésique saturé de chlorure

après dessication, puis traité par l'eau régale. On évapore à siccité et on reprend par l'eau. On ajoute alors du chlorure ammonique et de la potasse en excès. Il se précipite de l'oxyde de		queur on verse de la potasse et on fait bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque ait disparu. Il se précipite un oxyde blanc qui brunit de			qui donne un précipité d'hydrate d'		ammonique. On obtient un dépôt cristallin de phosphate magnésico-ammonique. — Le borate peut se reconnaître par une coloration en vert de la flamme, quand on chauffe le précipité avec du bisulfate potassique et du fluorure calcique.
NICKEL.	COBALT.	MANGANÈSE.	ZINC.	CHROME.	ALUMINE.	FER.	

1162. — La dissolution mère a perdu successivement :

— 1° Le 6e et le 5e groupes par l'action de l'acide sulfhydrique ;

— 2° Le 3e et le 4e groupes par l'action du sulfhydrate ammonique.

Elle nous reste donc contenant encore le 2e et le 1er groupes. De plus par le traitement au moyen du sulfhydrate ammonique, elle a conservé l'excès de ce réactif que l'opérateur a dû verser pour s'assurer de la précipitation complète du 3e et du 4e groupes.

—

1163. — L'opérateur doit, avant tout traitement ultérieur, chasser complétement cet excès de sulfhydrate. Il fait pour cela bouillir la liqueur jusqu'à ce qu'elle devienne incolore et qu'elle ne dépose ou ne précipite plus de soufre ; puis il la filtre.

—

Dans la liqueur claire on verse alors un léger excès de sesquicarbonate ammonique, qui précipite le 2e groupe, la baryte, la strontiane et la chaux à l'état de carbonate. La magnésie seule n'est pas précipitée et se retrouve ainsi dans la liqueur finale qui contient le 1er groupe.

On traite le précipité d'après le tableau suivant :

1164. DEUXIÈME GROUPE.

Après filtration (A) le précipité bien lavé est traité par un excès d'acide hydro-fluo-silicique, qui forme des fluosilicates solubles avec la chaux et la strontiane, et qui laisse insoluble l'hydrofluosilicate de	La liqueur contient la chaux et la strontiane. On verse dans une partie de cette liqueur une solution saturée de sulfate calcique qui donne un précipité blanc de sulfate de	Dans l'autre partie de la même liqueur, on verse une solution d'oxalate de strontiane qui forme un précipité blanc d'oxalate de	La liqueur (A) contient la magnésie et les alcalis. On l'évapore à siccité, pour chasser entièrement les sels ammoniques et on reprend le résidu de l'évaporation par de l'eau chaude. Les oxydes alcalins se dissolvent promptement dans l'eau, tandis qu'il reste une poudre blanche insoluble d'oxyde de
BARYUM.	STRONTIUM.	CALCIUM.	MAGNÉSIUM.

1165. — Après le traitement que nous venons de voir, la liqueur mère ne peut plus contenir que les alcalis proprement dits.

Il va sans dire qu'on ne pourra rechercher l'ammoniaque dans cette liqueur, puisqu'elle a passé successivement par un traitement au sulfhydrate ammonique, puis par un traitement au sesqui carbonate ammonique.

On doit reprendre, pour cette recherche, une partie de la dissolution primitive de la matière.

Cette observation faite, on opérera comme il est dit au tableau suivant :

1166. PREMIER GROUPE.

La liqueur contenant les alcalis (A) à l'état de carbonnates solubles, est traitée par un peu d'acide chlorhydrique puis concentrée par évaporation. — On la partage ensuite en trois portions: P, P′ et P″. — Dans la portion P, on ajoute de l'ammoniaque et du phosphate sodique on obtient un précipité blanc de phosphate de: (Un fil de platine trempé dans la solution et exposé à la flamme du chalumeau donne une coloration rouge carmin.)	Dans la portion P′ de la liqueur fortement concentrée, on verse du chloride Platinique et un peu d'alcool. On obtient un précipité de chlorure platinico-potassique.	Dans la portion P″ de la liqueur, on verse du biméta antimoniate potassique et on agite ; il se forme un précipité blanc grenu d'antimoniate de	L'ammoniaque ne se constate que sur une portion de la dissolution primitive restée sans traitement. On la chauffe avec de la potasse ou de la chaux sans tenir compte des précipités formés. Elle exhale l'odeur d'
LITHINE.	POTASSE.	SOUDE.	AMMONIAQUE.

RECHERCHE DES ACIDES.

1167. — Les acides sont divisés en quatre groupes principaux savoir :

Précipités par le sulfide hydrique.	Précipités par le chlorure ou le nitrate barytique.	Précipités par le nitrate d'argent.	Imprécipitables.
1er GROUPE.	2e GROUPE.	3e GROUPE.	4e GROUPE.
Acide antimonieux.	a) Acide sulfurique.	a) Acide chlorhydrique.	a) Acide nitrique.
» antimonique.	» sélénique.	» bromhydrique.	» chlorique.
» chromique.	b) » phosphorique.	» iodhydrique.	» perchlorique.
» manganique.	» phosphoreux.	» cyanhydrique.	b) » hypophosphoreux.
» permanganique.	» arsénieux.	» sulfhydrique.	» hyposulfurique.
» stannique.	» arsénique.	b) » bromique.	
	» borique.	» iodique.	
	c) » carbonique.	» hyposulfureux.	
	» silicique.	» hypochloreux.	
	» sulfureux.		
	» fluorhydrique.		

1168. Le premier groupe a pour caractère particulier d'être précipitable par l'acide sulfhydrique. Les acides de ce groupe se précipitent à l'état de sulfures, excepté l'acide chromique qui quoique décomposé par l'acide sulfhydrique, reste en dissolution ou est précipité à l'état d'oxyde.

Ces acides proviennent de véritables oxydes métalliques qui peuvent jouir de la propriété de former des sels quand ils se trouvent en présence de bases très énergiques ou très alcalines; mais on conçoit que ces sels ne peuvent conserver leur existence propre, en présence d'acides tels que l'acide chlorydrique ou l'acide nitrique ou l'eau régale, puisque ces derniers étant plus énergiques s'emparent de la base de ces sels, enlèvent à l'acide métallique son rôle acide, et le transforme en base en le saturant de manière à former un chlorure ou un nitrate.

On ne les rencontre donc, et on ne peut les rencontrer que dans des dissolutions aqueuses ou à acides faibles.

1169. — Le second groupe renferme les acides les plus énergiques. Ils sont tous précipités de leur dissolution par le chlorure ou le nitrate barytique. Mais cette dissolution peut être faite dans l'eau, dans l'acide nitrique, dans l'acide chlorhydrique ou même dans l'eau régale.

La dissolution faite dans l'eau pourra seule contenir les acides carbonique, silicique, sulfureux et fluorhydrique, en même temps que les autres. Une dissolution faite dans un acide éliminerait incontestablement ces derniers, soit en les expulsant à l'état gazeux, soit en les précipitant de leur dissolution.

La réaction particulière qui différencie ces acides, porte sur le traitement par un acide que l'on fait subir au précipité barytique qu'on en obtient.

En effet le précipité barytique traité par l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique, peut :

1° Rester insoluble. Il est alors dû à { l'acide sulfurique. / l'acide silénique.

2° Se dissoudre sans produire aucun phénomène de décomposition appréciable. { Il est alors dû à { l'acide phosphorique. / » phosphoreux. / » arsénieux. / » arsénique. / » borique. } Le précipité se dissout en devenant sel acide.

3° Se dissoudre en produisant un phénomène de décomposition visible et bien appréciable { Il est alors dû à { l'acide carbonique. / » fluorhydrique / » sulfureux. } Qui se dégagent sous forme gazeuse. / l'acide silicique, qui se précipite.

1170. — Le troisième groupe renferme deux sous-groupes : d'abord *a)* les hydracides, qui se décomposent au contact des oxydes métalliques de façon à produire un sel halogène et de l'eau ; et ensuite *b)* les oxacides, qui au contact des oxydes métalliques produisent des sels à la manière ordinaire.

Ils sont tous précipités de leur dissolution acidulée d'acide nitrique par le *nitrate d'argent*.

Le premier sous-groupe comprend : { acide chlorhydrique. / » bromhydrique. / » iodhydrique. / » cyanhydrique. / » sulfhydrique.

Le second sous-groupe comprend : { acide bromique. / » iodique. / » hyposulfureux. / » hypochloreux.

1171. — Le quatrième groupe comprend les acides qui ne se précipitent par aucun réactif.

On les distingue en deux sous groupes :

1° les acides dont les sels fusent ou détonnent quand on les projette sur des charbons ardents. { acide nitrique. » chlorique. » perchlorique.

2° Les acides dont les sels ne fusent pas { acide hypophosphoreux. » hyposulfurique.

1172. — On ne peut dans le cours des recherches, nécessaires pour reconnaître les acides, suivre une marche systématique comme celle qui a été suivie pour découvrir les bases.

L'état des dissolutions à examiner, constitue déjà une première condition dont il faut tenir compte pour le choix du réactif à employer. Il va sans dire, par exemple, qu'on ne se servira pas de nitrate d'argent dans une solution faite par l'acide chlorhydrique; de même, dans une solution faite par un acide fort, il sera surperflu de rechercher les acides du premier groupe.

1173. — Nous conseillons à l'opérateur de faire comme nous l'avons déjà dit au n° 1149, avec la substance à analyser :

1° Une solution dans l'eau.

2° Une solution dans l'acide nitrique.

3° De reprendre la seconde portion de la dissolution du n° 1149, c'est-à-dire celle faite dans l'eau régale.

— Dans la dissolution par l'eau, on fera passer un courant d'acide sulfhydrique pour chercher un des acides du premier groupe.

Si la dissolution précipite on filtrera, et dans le liquide filtré on cherchera les acides du 4e groupe, soit par une évaporation complète, et un essai du résidu sur le charbon rouge, soit par quelques réactifs spéciaux qui servent à caractériser les acides de ce groupe.

On essayera aussi cette dissolution par le nitrate d'argent.

— Dans la dissolution par l'acide nitrique, on versera du nitrate d'argent pour découvrir les acides du 3e groupe.

— Enfin dans liqueur obtenue par l'eau régale, on cherchera avec le chlorure barytique les acides du 2e groupe.

Le précipité qu'on obtiendra sera traité comme cela est dit au n° 1169, et l'on arrivera à des indications assez exactes, pour différencier les acides contenus dans la substance.

1174. — Au surplus quand on sait que la substance ne contient pas d'acides métalliques du premier groupe, on peut employer la méthode suivante qui est assez rapide :

— 1° *La substance solide est traitée à froid par l'acide sulfurique étendu.*

Elle pourra donner un dégagement de gaz ou de vapeurs.

(*a*) Si le gaz a l'odeur d'œufs pourris, c'est un *sulfure.*
» » d'anhydride sulfureux, c'est un *sulfite.*
» » piquante et trouble l'eau de chaux, c'est un *carbonate.*

(*b*) Si le gaz attaque le verre, c'est un *fluorure.*

(*c*) Si le gaz est coloré en jaune et détonne par la chaleur, c'est un *chlorate.*

—2° *La substance solide est additionnée de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique et on chauffe légèrement*; *on obtient*:

(*a*) Un gaz jaune-verdâtre, *chlorure.*

(*b*) Une vapeur rouge, *bromure.*

(*c*) Une vapeur violette, *iodure.*

— 3° *La substance solide, additionnée de cuivre en rognure et d'acide sulfurique donne, quand on la chauffe légèrement*:

(*a*) des vapeurs rutilantes qui annoncent un *nitrate.*

— 4°. *La dissolution de la substance est fortement concentrée.*

A. — *Une moitié est traitée par de l'acide chlorhydrique en excès* :

(*a*) Il se forme par repos un précipité cristallin, *borate.*

(*b*) Il se forme un précipité gélatineux, *silicate*

B. — *L'autre moitié est traitée par du chlorure barytique* :

Le précipité barytique formé peut être :

(*a*) Soluble dans l'acide nitrique, *phosphate.*

(*b*) Insoluble dans l'acide nitrique, *sulfate.*

FIN.

CORRECTIONS ET ADDITIONS.

Des erreurs de chiffres se sont glissées dans le tableau de la page 201, donnant les poids par titre, des différents gaz à la température de 0° et à la pression 0,76.

Nous rectifions ces données-ci-après :

DÉSIGNATION DES GAZ.	POIDS D'UN LITRE à 0° et à la pression 0,76 grammes.
Hydrogène	— 0 0896
Azote	— 1 2555
Oxigène	— 1 4287
Chlore	— 3 1650
Oxyde de carbone	— 1 2500
Gaz des marais	— 0 7169
Gaz oléfiant	— 1 2546
Oxide nitreux	— 1 9740
Anhydride carbonique	— 1 9769
Acide sulfhydrique	— 1 5400
Anhydride sulfureux	— 2 8676
Acide chlorhydrique	— 1 6120
Ammoniaque	— 0 7706

TABLE DES MATIÈRES.

		PAGES.
Avant-Propos		v
Introduction		7
PREMIERE PARTIE. — *Description, usage, construction et application des appareils*		9
CHAPITRE I. —	Division mécanique	10
	Instruments tranchants	10
	Rapes-limes	11
	Concassage	11
	Triage	11
	Pulvérisation-Mortiers	12
	Mortier d'Abich	13
	Spatule	14
	Tamisage	14
	Porphyrisation	16
	Pulvérisation par intermède	16
	La chaleur	17
	L'eau froide	17
	L'eau chaude	17
	L'eau en vapeur	17
	Le chlorure de Sodium	17
	Le sucre, le verre pilé	18
CHAPITRE II.—	La pesée et la détermination des volumes	18
	Balance	19
	Fléau — bras de levier	19-20
	Couteaux	23
	Fourchette	23
	Vérification de la balance	24
	Des poids	25
	Cavalier	26
	Vérification des poids	26
	Contrepoids	27
	Pesée proprement dite	27
	Pesée directe	27
	Double pesée	28
	Emploi du cavalier	30
	Pesage des liquides	32
	Détermination des volumes	33

PAGES.

CHAPITRE II. — Mesurage des liquides. 33
Jaugeage des vases 36
Eprouvettes graduées. 37
Pipettes. 38
Burettes 39
Flotteur 40
Mesurage des gaz 41
CHAPITRE III. — Fusion 44
Fusion ignée 45
Fusion aqueuse 45
Creusets 47
Creuset d'argent 47
Creuset de platine 48
Creuset de porcelaine 49
Creuset de fer. 49
Creuset de terre réfractaire 49
Creuset brasqué 51
Fourneaux et leurs ustensiles 52
Fourneaux physiques. . . . . .
Fourneau d'évaporation ou de calcination . 53
Fourneaux à réverbères 54
— de Coupelle 55
— à vent. 57
Fourneaux mécaniques 58
Ustensiles accessoires. 59
Lampes à alcool. Lampes et fourneaux à gaz. 59
Lampes à alcool 59
Lampes et fourneaux à gaz 61
Fourneaux ronds à toile métallique. . . 63
Fourneau à couronne. 63
Fourneau à bec Bünsen 64
Fourneau à tube 64
Fourneau de Coupelle 65
Fourneau Perrot 65
Fourneau Schloessing. 66
Fusion proprement dite 67
Différentes espèces de fusion. 69
Refroidissement 69
Larmes bataviques 70
CHAPITRE IV. — Solution 71
Dissolution simple. 72
— saturée à froid 72
— — à chaux. 72
Macération, infusion, décoction 74
Dissolution chimique 76

PAGES.

CHAPITRE IV. — Neutralisation 77
Appareils-ustensiles 78
Bassines 78
Capsules 79
Ballons et matras. 80
Vases de Berlin 81
Tubes d'essai 81
Manière d'opérer la dissolution.
Dissolution simple 82
— chimique 82
CHAPITRE V. — Cristallisation 83
par voie humide 84
par voie sèche. 87
Formes cristallines des principaux composés . . 89
CHAPITRE VI. — Précipitation 91
Précipités pulvérulents.
caillebottés caséeux.
gélatineux.
floconeux.
cristallins 96
Décantation. — Lavage 96
Décantation par siphonage 97
Filtration — au *blanchet* 68
— à la chausse 99
— filtres en feutre 99
— appareils à filtrer. . . . 100
Filtre en papier-filtre à plis — filtre uni. 101
Règles pour opérer la filtration . . . 103
Lavage des précipités 105
Pissette 106
Siphon 107
Traitement ultérieur des précipités
Dissolution 109
Dessication et calcination . . . 110
Procédés de filtration accélérée . . . 110
CHAPITRE VII. — Elimination 112
1° Évaporation 113
Bain Marie 114
Bain de sable 116
A feu nu. 116
Conduite de l'évaporation. . . . 116
2° Dessication. 119
Exsiccateurs. 119
Etuves 121
Courant d'air 122

PAGES.

par voie humide. 297
Action du carbone sur les oxydes 297
Préparation des oxydes— par voie sèche . . . 298
par voie humide . . 299
Généralités sur les chlorures 300
Action de l'oxygène sur les chlorures. . . . 301
» de l'hydrogène » 302
» de l'eau » 302
Préparation des chlorures — par voie sèche . . 302
par voie humide . 303
Généralités sur les sulfures 305
Action de l'oxygène sur les sulfures —
par voie sèche . . 306
par voie humide . 307
Préparation des sulfures — par voie sèche . . 307
par voie humide . . 308
SELS. — Généralité sur les sels. 309
Action de la chaleur sur les sels 311
Action de l'électricité » 312
Action des métaux » 312
Action des métalloïdes » 313
Action des acides » 314
Action des bases » 315
Action des sels sur les sels 316
Etude des sels 318
PREMIÈRE SECTION. — Sels potassiques. — Sulfate . . . 319
Caractère des sels potassiques . . 319
Sels sodiques. — Nitrate . . . 320
Caractères des sels sodiques . . . 320
DEUXIÈME SECTION. — Sels barytiques. — Chlorure, . . 321
Caractères des sels barytiques . . 322
Sels strontiques. — Azotate . . . 323
Caractères des sels strontiques . . 323
Sels calciques. — Chlorure . . . 324
Caractères des sels calciques. . . 324
Sels magnésiques. — Sulfate . . 326
Caractères des sels magnésiques. . 326
TROISIÈME SECTION. — Sels d'Aluminium. — Sulfate . . 227
Caractères des sels aluminiques . . 328
Sels chromiques. — Chlorure . . 329
Caractères des sels chromiques . . 329
QUATRIÈME SECTION. — Sels zinciques. — Sulfate . . . 331
Caractère des sels zincciques. . . 331
Sels ferreux. — Sulfate 332
Caractères des sels ferreux . . . 333

PAGES.

Sels ferriques. — Chlorure . . . 334
Caractères des sels ferriques . . . 334
Sels manganeux. — Hyposulfate . 336
Caractères des sels manganeux . . 336
Sels manganiques. — Chlorure . . 337
Caractères des sels manganiques. . 337
Sels cobaltiques. — Chlorure . . 338
Caractères des sels cobaltiques . . 338
Sels nikéliques. — Azotate . . . 339
Caractères des sels nickéliques . 340
CINQUIÈME SECTION. — Sels mercureux. Azotate . . . 341
Caractères des sels mercureux . . 341
Sels mercuriques. — Azotate . . 342
Caractères des sels mercuriques . 342
Sels argentiques. — Azotate . . 343
Caractères des sels argentiques. . 344
Sels plombiques. — Azotate . . 345
Caractères des sels plombiques. . 345
Sels bismuthiques. — Chlorure . 346
Caractères des sels bismuthiques . 347
Sels cuivriques. — Sulfate . . . 347
Caractères des sels cuivriques . . 348
Sels cadmiques. — Chlorure . . 349
Caractères des sels cadmiques . . 349
SIXIÈME SECTION. — Sels stanneux. — Chlorure . . . 350
Caractères des sels stanneux . . 350
Sels stanniques. — Chlorure . . 351
Caractères des sels stanniques . . 351
Sels antimonieux. — Chlorure . . 352
Caractères des sels antimonieux . 352
Sels antimoniques. — Chlorure. . 353
Caractères des sels antimoniques . 353
Sels auriques. — chlorure . . . 354
Caractères des sels auriques. . . 355
Sels de platine. — Chlorure . . 356
Caractères des sels platiniques . . 356

Préparations de chimie organique.

Matières sucrées et amylacées. — Glucose 357
Saccharose ou sucre de canne. . . . 358
Amidon 358
Fécule 359
Cyanogène 359
Acide cyanhydrique 360
Ether ou oxyde d'Ethyle 360
Ether chlorhydrique 361

PAGES.

Ether sulfurique 361
Ether nitrique 362
Acide formique 362
Acide acétique 364
Acide oxalique 364
Acide tartrique. 365
Acide benzoïque 366
Alcaloïdes. — Morphine 367
Quinine 367

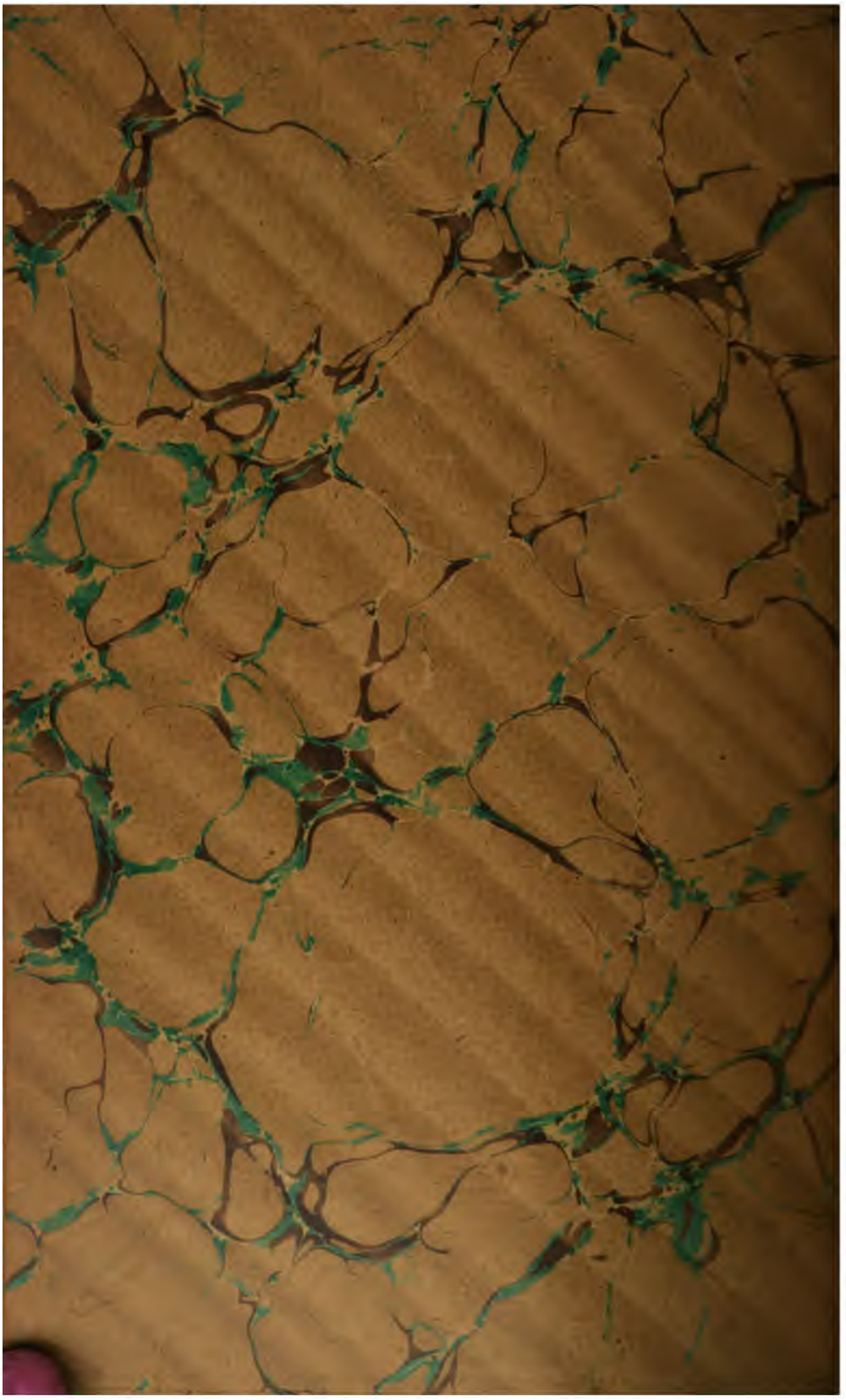
TROISIÈME PARTIE. — *Exemples pratiques*. 369

Problèmes. 1 — 2 — 3 — 4 — 5 — 6 — 7 — 8 — 9 — 10 — 11 — 12 — 13 — 14 — 15 — 16 — 17 — 18 — 19 . . . 379
Analyse chimique 380
Analyse qualitative au chalumeau . . 381
Tube fermé 389
Tube ouvert 390
Sur le charbon seul 391
Sur le charbon avec la soude . . 393
Avec le borax 394
Avec le sel de phosphore. . . 395
Analyse qualitative par voie humide. 396
Dissolution de la substance . . 397
1° par l'eau 397
2° par l'acide nitrique. . . . 398
3° par l'acide chlorhydrique ou l'eau régale 398
4° par les carbonates alcalins . 398
Recherche des bases 401
Sixième groupe 404
Cinquième groupe. 405
Quatrième et troisième groupes . 407
Deuxième groupe 409
Premier groupe 410
Recherche des acides 411
Corrections et additions . . . 415

18

g

m



This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Chem 2008.73
Traite theorique et pratique de m
Cabot Science 003398838
3 2044 091 934 075